

## 4 $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$

Auf dem Gebiet der stark korrelierten Elektronen-Systeme hat in den letzten Jahren das Interesse an Abweichungen vom Landau-Fermi-Flüssigkeits-Verhalten stark zugenommen. Hierbei zeigen physikalische Größen wie elektrischer Widerstand  $\rho$ , magnetische Wechselfeldsuszeptibilität  $\chi$  und spezifische Wärme  $C$  ein anomales Temperaturverhalten, wenn die Systeme durch Variation von geeigneten Kontrollparametern in unmittelbare Nähe eines Quantenkritischen Punktes (QKP) gebracht werden. Als Kontrollparameter dient in der Regel eine Variation der Hybridisierungsstärke zwischen f- und Leitungselektronen, die entweder durch eine gezielte Dotierung mit Fremdatomen oder durch Anlegen von hydrostatischem Druck erreicht wird. Solche Untersuchungen wurden zum Beispiel an  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  [Steglich96a],  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$  [Löhneysen94, Bogenberger95],  $\text{Ce}_7\text{Ni}_3$  [Umeo96] und  $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$  [Kambe96] durchgeführt. Je nach Wahl des Kontrollparameters können sich dabei Probleme ergeben:

Die Dotierung mit Fremdatomen kann grundlegende Änderungen in den physikalischen Eigenschaften der untersuchten Systeme wie Änderungen der elektronischen Struktur oder der Probenqualität hervorrufen. Dabei kann es auch vorkommen, dass die durch eine Dotierung mit Fremdatomen hervorgerufene Unordnung das Auftreten von Nicht-Fermi-Flüssigkeits (NFF)-Verhalten erst ermöglicht (siehe Kapitel 3, Griffith-Phase [CastroNeto98]). Bei Druckexperimenten ist die Untersuchung thermodynamischer Messgrößen mit einem sehr hohen messtechnischen Aufwand verbunden. Die Kenntnis thermodynamischer Messgrößen ist aber für die Analyse des NFF-Verhaltens und für eine vollständige Charakterisierung eines Systems notwendig. Die wenigen hier kurz vorgestellten Probleme zeigen schon die großen Schwierigkeiten bei der Untersuchung von Systemen, die erst durch die Veränderung von Kontrollparametern in die Nähe eines Quantenkritischen Punktes gebracht werden müssen. Deshalb bieten sich zur Untersuchung von NFF-Effekten Systeme an, welche schon bei  $p = 0$  und ohne Dotierung in unmittelbarer Nähe zu einem Quantenkritischen Punkt liegen. Bisher sind nur wenige Systeme bekannt, die diese Eigenschaften aufweisen, darunter auch das im Folgenden diskutierte  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$ .

Kürzlich wurde bei Messungen des elektrischen Widerstands an einem Bruchstück eines  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$ -Einkristalls das Auftreten eines supraleitenden Phasenübergangs mit  $\rho \approx 0$  für  $T < 0.2$  K gefunden [Grosche00]. Unbekannt ist bei dieser Probe allerdings die genaue stöchiometrische Zusammensetzung. Außerdem ist unklar, was der Unterschied des supraleitenden Stückes zu anderen Bruchstücken ist, die keine Supraleitung zeigen. Ein 10 %-iger Widerstandsabfall wurde auch in hochwertigen ( $\rho_0 < 1 \mu\Omega\text{cm}$ )  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$ -Polykristallen für  $T < 0.1$  K beobachtet [Gegenwart99]. Diese Beobachtungen lassen die Frage aufkommen, ob die beobachtete Supraleitung wirklich eine intrinsische Eigenschaft von  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  ist, oder ob es möglich ist, sie auf eine vorhandene Fremdphase zurückzuführen. Desweiteren könnte das Auftreten von Supraleitung nur in einem Teilgebiet des Homogenitätsbereichs von  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$ , ähnlich wie beim SF-Supraleiter  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ , vorkommen.

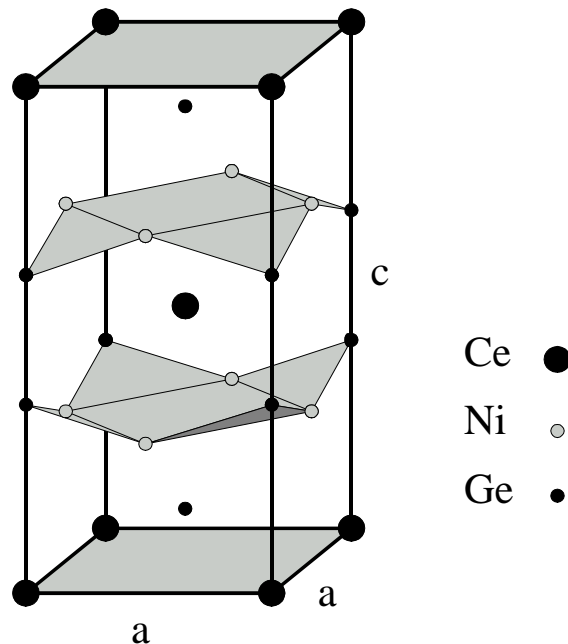
Die Analyse der Probenabhängigkeit von NFF-Verhalten und des Auftretens von Supraleitung in einigen  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$ -Proben war die Motivation zu einer systematischen Untersuchung einer ganzen Serie von  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$ -Polykristallen, die alle eine leicht unterschiedliche, von der 1:2:2-Stöchiometrie abweichende, Zusammensetzung aufweisen. Um die Ursachen der festgestellten Nicht-Fermi-Flüssigkeitseffekte zu finden, galt es dabei auch zu klären, ob Hinweise auf die Existenz eines magnetischen Phasenüberganges gefunden werden können. Durch das Auffinden eines magnetischen Phasenüberganges mit der Übergangstemperatur  $T_M$  könnte man bei einer gezielten Wahl der Probenzusammensetzung die Lage des Quantenkritischen Punktes mit  $T_M \rightarrow 0$  genau bestimmen.

## 4.1 Einleitung

Das paramagnetische Schwere-Fermionen-System CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> kristallisiert in der vom SF-Supraleiter CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> bekannten ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Struktur mit den Gitterparametern  $a = 4.156 \text{ \AA}$  und  $c = 9.857 \text{ \AA}$  (Abbildung 4.1). Damit ergibt sich ein Einheitszellenvolumen von  $V = 170.25 \text{ \AA}^3$ , welches somit etwas größer ist als das von CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> ( $167 \text{ \AA}^3$ ). Der Koeffizient der elektronischen spezifischen Wärme ist mit  $\gamma \approx 0.35 \text{ J/molK}^2$  [Knopp88] für ein SF-System noch relativ klein, so wird z. B. im SF-System CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> ein Wert von  $\gamma \approx 0.7 \text{ J/molK}^2$  erreicht. Messungen der magnetischen Suszeptibilität zeigen ein anisotropes Verhalten. Während die Suszeptibilität für Felder parallel zur a-Achse monoton ansteigt, wird für Felder parallel zur c-Achse bei der Kondo-Temperatur  $T^* \approx 30 \text{ K}$  ein breites Maximum beobachtet [Fukuhara95] (siehe Abbildung 4.20, Seite 62). Hochfeldmessungen der Magnetisierung an gepulverten Proben zeigen für  $T \approx 1.3 \text{ K}$  einen metamagnetischen Phasenübergang bei  $B = 42 \text{ T}$  [Fukuhara96].

Abbildung 4.1:

Elementarzelle von CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> (tetragonale ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Struktur) mit den Gitterparametern  $a = 4.156 \text{ \AA}$  und  $c = 9.857 \text{ \AA}$ .

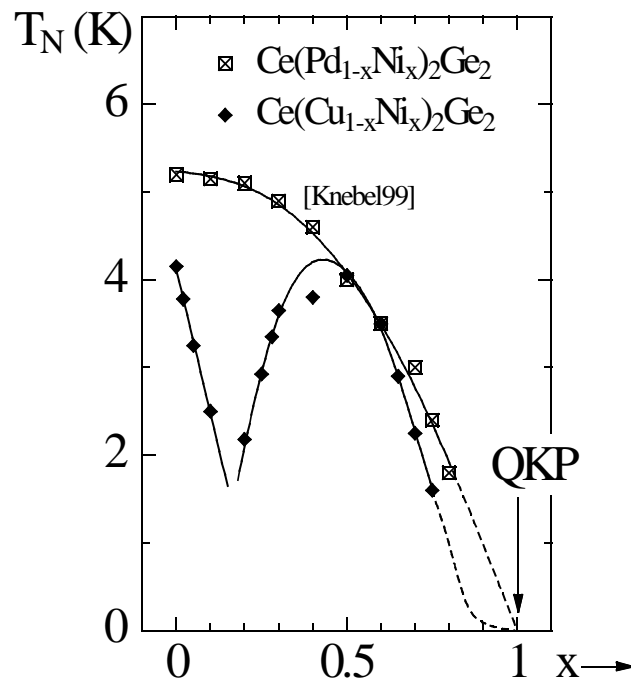


CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> wird in unmittelbarer Nähe zu einem antiferromagnetischen Quantenkritischen Punkt vermutet, was z. B. durch eine Betrachtung der Dotierungsreihe Ce(Cu<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> deutlich wird (siehe [Steglich96]). Reines CeCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> zeigt bei  $T_N \approx 4.2 \text{ K}$  das Auftreten antiferromagnetischer Ordnung lokaler 4f-Momente. Mit steigender Nickel-Dotierung wird die Ordnungstemperatur bereits für einen Nickel-Anteil  $x < 0.2$  stark reduziert. In diesem Konzentrationsbereich gibt es einen Übergang von einer magnetischen Struktur zu einer anderen [Geibel01]. Die für  $x > 0.3$  beobachtete antiferromagnetische Ordnungstemperatur erreicht mit  $T_N \approx 4 \text{ K}$  bei  $x \approx 0.5$  ein Maximum. Eine nahezu lineare Extrapolation der letzten Werte von  $T_N$  ergibt schließlich  $T_N \rightarrow 0$  bei  $x \approx 0.8$ . Hier wird in verschiedenen Messgrößen bereits das

Auftreten von NFF-Effekten beobachtet. Mit  $^{63}\text{Cu}$ -NMR durchgeführte Untersuchungen der Spin-Gitter-Relaxationsrate ergeben im Temperaturbereich  $2\text{ K} \leq T \leq 20\text{ K}$  einen logarithmischen Anstieg (siehe [Büttgen96]). Für Systeme am Quantenkritischen Punkt wird dies von der Skalentheorie [Continentino94] vorausgesagt. Untersuchungen der spezifischen Wärme zeigen für  $x=0.08$  und für  $x=1$  das Auftreten von NFF-Effekten für  $T > 0.4\text{ K}$  [Hellmann97]. Allerdings ist die genaue Lage des QKP noch unklar, so könnte anstatt der Extrapolation von  $T_N$  zu  $x \approx 0.8$  auch der in Abbildung 4.2 schematisch gezeigte Verlauf mit einem flachen Auslaufen zu  $x=1$  möglich sein. Zumindest die Untersuchungen des elektrischen Widerstandes weisen darauf hin, dass der QKP eher bei  $x=1$  liegt.

Abbildung 4.2:

Magnetische Ordnungstemperatur  $T_N$  der Dotierungsreihen  $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$  ( $\blacklozenge$ ) [Steglich96] und  $\text{Ce}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$  ( $\boxtimes$ ) [Knebel99].



Auch die Untersuchungen der antiferromagnetischen Ordnung in der Dotierungsreihe  $\text{Ce}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$  deuten darauf hin, dass  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  in unmittelbarer Nähe zu einem Quantenkritischen Punkt lokalisiert ist (Abbildung 4.2). In  $\text{CePd}_2\text{Ge}_2$  liegt die antiferromagnetische Ordnungstemperatur bei  $T_N \approx 5\text{ K}$ . Die Dotierung mit Nickel führt zu einer stetigen Reduzierung von  $T_N$ , für  $T > 2\text{ K}$  kann für  $x > 0.8$  kein Anzeichen von antiferromagnetischer Ordnung mehr beobachtet werden [Knebel99]. Möglich ist dabei aber, dass  $T_N$  vs  $x$  zu  $x \rightarrow 1$  ausläuft mit Werten  $T_N < 2\text{ K}$ . Während in [Knebel99] eine Extrapolation von  $T_N \rightarrow 0$  bei  $x \approx 0.9$  gewählt wird, erscheint auch die in Abbildung 4.2 gezeigte Extrapolation zu  $T_N \rightarrow 0$  bei  $x \approx 1$  als durchaus sinnvoll.

## 4.2 Proben

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine systematische Untersuchung des elektrischen Widerstands von nicht-stöchiometrischen Ce<sub>1+x</sub>Ni<sub>2+y</sub>Ge<sub>2+z</sub>-Polykristallen durchgeführt. Die Herstellung und Charakterisierung einer ersten Probenserie erfolgte in Darmstadt von R. Clemens<sup>1</sup>. Mit dem Aufbau des MPI in Dresden konnten auch dort Proben hergestellt und charakterisiert werden. Dort wurde die Herstellung einer zweiten Probenserie von N. Caroca Canales durchgeführt<sup>2</sup>. Außerdem wurde ein ebenfalls in Dresden hergestellter Einkristall der Zusammensetzung Ce<sub>0.98</sub>Ni<sub>2.02</sub>Ge<sub>1.98</sub> (# 42 EK 77) untersucht. Einen Überblick über die insgesamt 37 gemessenen Polykristalle gibt Tabelle 4.1.

Zur Herstellung der Proben wurden von den hochreinen Ausgangselementen Cer, Nickel und Germanium die für die gewünschte Probenzusammensetzung erforderlichen Mengen mit einer Präzisionswaage abgewogen und anschließend in einem Lichtbogenofen unter Argonathmosphäre zusammengeschmolzen. Das erhaltene Probenstück wurde danach mehrmals gedreht und erneut aufgeschmolzen, um eine bessere Durchmischung der einzelnen Elemente und somit möglichst homogene Proben zu erhalten. Nun erfolgte eine Temperung bei 800° C für 120 Stunden in einem Hochvakuum-Temperstand. Die Charakterisierung der Proben wurde mit einem Röntgen-Pulverdiffraktometer durchgeführt. Schließlich erfolgte mit einer langsam laufenden Diamantsäge ein Zuschnitt der Proben auf die für die Untersuchungen notwendigen Maße, in der Regel Stäbchen der Länge  $l \approx 8$  mm mit einem Querschnitt von 1 bis 2 mm<sup>2</sup>.

Da eine exakte Bestimmung des spezifischen Widerstands nicht möglich war, wurden die Messwerte auf den vor der Messung bestimmten Raumwiderstand normiert und anschließend mit einem angenommenen Wert  $\rho_{300K} = 60 \mu\Omega\text{cm}$  multipliziert. Dieser Wert ergibt sich aus dem Vergleich mit Messungen von T. Fukuhara et al. an einem Einkristall [Fukuhara95], der mit  $\rho_{c,0} = 3.0 \mu\Omega\text{cm}$  und  $\rho_{a,0} = 1.6 \mu\Omega\text{cm}$  ähnlich kleine Restwiderstände wie die hier untersuchten Proben aufweist.

Eine genaue Bestimmung der Probenzusammensetzung nach dem Aufschmelzen war nicht möglich. Dies bedingt die sehr feine Abstufung der Zusammensetzungen. Die für solche Untersuchungen üblicherweise verwendete Mikrosondenanalyse liefert Ergebnisse mit einem Fehler, der größer ist als die hier verwendete Variation der Zusammensetzung. Aus diesem Grund sind alle in diesem Kapitel aufgeführten Probenzusammensetzungen Angaben über die verwendete Einwaage und nicht über die tatsächliche Zusammensetzung.

Die Einwaage der Proben erfolgte bei fast allen Proben mit einem kleinen Defizit an Cer. Deshalb liegen diese Proben im ternären Phasendiagramm etwas unterhalb des eigentlichen Homogenitätsbereichs von CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>. Dadurch enthalten die Proben geringe Anteile (1 % - 3 %) meist binärer Ni-Ge-Fremdphasen. Gerade die Existenz dieser Fremdphasen

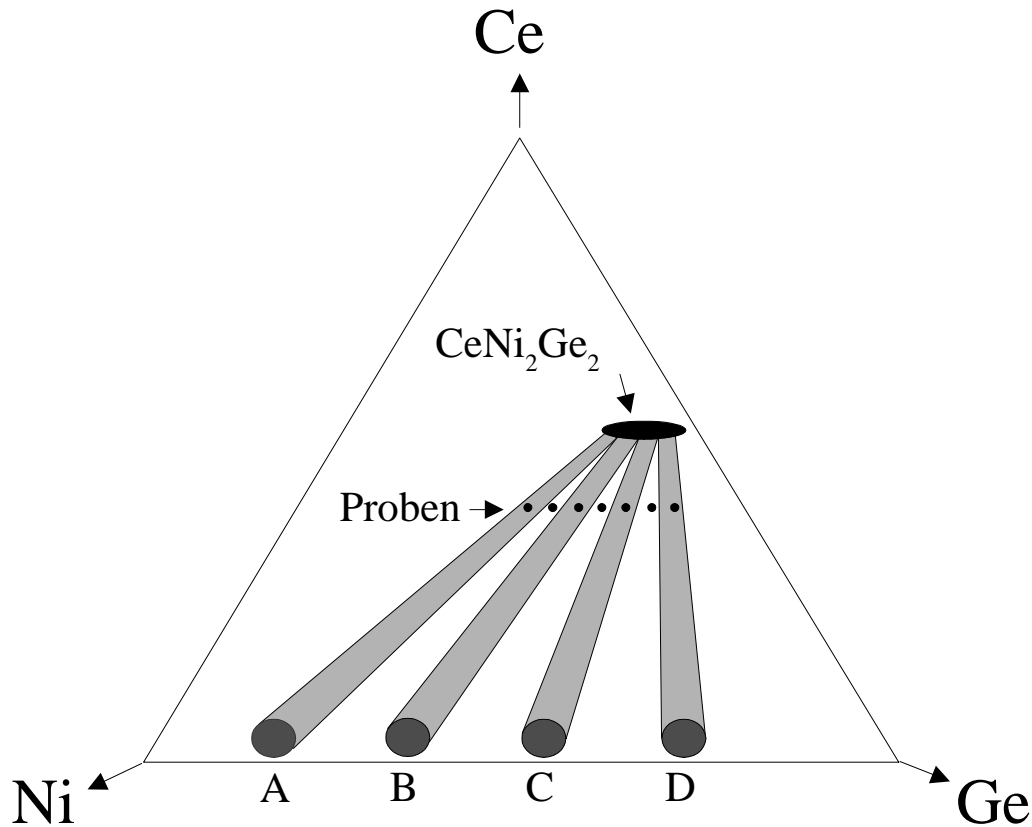
<sup>1</sup> Probennummern beginnen mit 30... .

<sup>2</sup> Probennummern beginnen mit 42... .

Einwaage	Proben-Nr.	$\rho_0$ ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	RRR	Supraleitung	A'-Phase	B'-Phase	$\epsilon$
$\text{Ce}_{1.005}\text{Ni}_2\text{Ge}_2$	PK # 42061G.1	1.13	53	\	\	?	2.000
$\text{Ce}_{1.005}\text{Ni}_{2.01}\text{Ge}_{1.99}$	PK # 42037	1.96	31	2.0 % <sup>2</sup>	\	\	?
$\text{Ce}_{1.005}\text{Ni}_{2.02}\text{Ge}_{1.98}$	PK # 30523	2.50	24	11.7 %	\	\	?
$\text{Ce}_{1.005}\text{Ni}_{2.025}\text{Ge}_{1.975}$	PK # 30521	2.71	22	9.2 %	\	\	?
$\text{Ce}_{1.005}\text{Ni}_{2.03}\text{Ge}_{1.97}$	PK # 30522	1.95	31	9.9 %	\	\	?
$\text{Ce}_{0.995}\text{Ni}_{2.04}\text{Ge}_{1.96}$	PK #30493	5.04	12	3.2 %	\	?	?
$\text{Ce}_{0.995}\text{Ni}_2\text{Ge}_{1.98}$	PK # 30476B	0.98	61	3.6 %	\	?	?
$\text{Ce}_{0.995}\text{Ni}_2\text{Ge}_2$	PK # 30491	1.45	41	\	A	\	?
$\text{Ce}_{0.985}\text{Ni}_{2.04}\text{Ge}_{1.96}$	PK # 30517	3.26	18	1.4 % <sup>1,2</sup>	\	\	?
$\text{Ce}_{0.985}\text{Ni}_{2.03}\text{Ge}_{1.97}$	PK # 30516	1.23	17	3.4 % <sup>2</sup>	\	\	?
$\text{Ce}_{0.985}\text{Ni}_{2.02}\text{Ge}_{1.98}$	PK # 30515	0.36	167	12.0 %	\	\	?
$\text{Ce}_{0.985}\text{Ni}_{2.01}\text{Ge}_{1.99}$	PK # 30514	1.56	39	\	A	\	?
$\text{Ce}_{0.985}\text{Ni}_2\text{Ge}_2$	PK # 30513	4.85	12	\	A	\	?
$\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2.04}\text{Ge}_{1.96}$	PK # 30498	2.00	30	6.4 %	\	\	1.380
$\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2.03}\text{Ge}_{1.97}$	PK # 42058g	0.54	111	6.3 % <sup>2</sup>	\	\	1.430
$\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2.025}\text{Ge}_{1.975}$	PK # 42066G.1	0.25	241	98.0 % <sup>1</sup>	\	B	1.370
$\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2.025}\text{Ge}_{1.975}$	PK # 30497	0.17	353	100.0 %	\	B	1.407
$\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2.02}\text{Ge}_{1.98}$	EK # 42 EK 77	0.23	261	61.4 %	\	B	1.307
$\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2.02}\text{Ge}_{1.98}$	PK # 42077 G.1	0.13	478	7.8 % <sup>1</sup>	\	B	1.415
$\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2.02}\text{Ge}_{1.98}$	PK # 42060G.4	0.19	313	7.8 % <sup>1,2</sup>	\	B	1.418
$\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2.02}\text{Ge}_{1.98}$	PK # 30487	0.24	253	36.4 % <sup>1,2</sup>	\	?	1.415
$\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2.015}\text{Ge}_{1.985}$	PK # 42107 G <sup>3</sup>	0.11	546	s.l.	\	?	1.447
$\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2.015}\text{Ge}_{1.985}$	PK # 42068G.2	0.15	414	15.8 % <sup>1,2</sup>	\	B	1.436
$\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2.015}\text{Ge}_{1.985}$	PK # 42068 G	0.16	381	33.5 % <sup>1</sup>	\	B	1.400
$\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2.015}\text{Ge}_{1.985}$	PK # 30496	0.23	261	\	?	B	1.475
$\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2.01}\text{Ge}_{1.99}$	PK # 42108 G	0.69	87	\	\	\	1.480
$\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2.01}\text{Ge}_{1.99}$	PK # 42069 G.1	0.70	86	\	A	?	1.570
$\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2.01}\text{Ge}_{1.99}$	PK # 30486	3.19	19	\	A	\	1.660
$\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2.005}\text{Ge}_{1.995}$	PK # 42109 G	3.00	20	\	A	\	1.710
$\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2.005}\text{Ge}_{1.995}$	PK # 30495	3.56	17	\	A	\	1.730
$\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_2\text{Ge}_2$	PK # 30485	5.04	12	\	A	?	1.690
$\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{1.99}\text{Ge}_{2.01}$	PK # 30488	7.81	8	\	A	?	1.750
$\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{1.98}\text{Ge}_{2.02}$	PK # 30489	7.80	8	\	A	?	1.950
$\text{Ce}_{0.965}\text{Ni}_{2.04}\text{Ge}_{1.96}$	PK # 30499	0.32	190	s.l.	\	?	?
$\text{Ce}_{0.935}\text{Ni}_{2.05}\text{Ge}_{1.99}$	PK # 30475B	2.15	28	\	A	?	?
$\text{Ce}_{0.935}\text{Ni}_{2.04}\text{Ge}_2$	PK # 30474B	5.00	12	\	\	?	?
$\text{Ce}_{0.935}\text{Ni}_{2.03}\text{Ge}_{2.01}$	PK # 30473B	4.00	15	\	\	?	?

**Tabelle 4.1:** In  $\rho(T)$  untersuchte  $\text{Ce}_{1+x}\text{Ni}_{2+y}\text{Ge}_{2+z}$ -Polykristalle.  $\rho_0$  wurde unter Annahme von  $\rho_{300K} = 60\mu\Omega\text{cm}$  gewonnen. <sup>1</sup>: Bestimmt aus Extrapolation zu  $T = 10$  mK. <sup>2</sup>: Höherer Messstrom ( $I = 0.1$  mA) führt hier zur Verringerung der s.l. Sprunghöhe. \: nicht gefunden. ?: nicht untersucht. <sup>3</sup>: [Custers01].

erlaubt hierbei eine sehr genaue Kontrolle der Zusammensetzung der 1:2:2-Phase. Dies ist anhand des in Abbildung 4.3 dargestellten schematischen ternären Phasendiagramms zu verstehen.



**Abbildung 4.3:** Schematisches ternäres Ce-Ni-Ge-Phasendiagramm. Neben dem eigentlichen Homogenitätsbereich von CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> existieren im unteren Teil eine Reihe binärer Ni-Ge-Fremdphasen (A, B, C, D). Der in jeder Probe enthaltene geringe Fremdphasenanteil wird zur Lokalisierung der jeweiligen Probe im ternären Phasendiagramm herangezogen. Die eingezeichneten Proben machen dies hier am Beispiel einer Probenserie mit konstantem Cer-Anteil deutlich.

Der eigentliche Homogenitätsbereich der 1:2:2-Phase ist sehr klein, so dass hier eine ausreichend genaue Einwaage der Proben kaum möglich ist. Bekannt ist außerdem die Existenz einer ganzen Reihe binärer Ni-Ge-Fremdphasen, die im unteren Teil des hier gezeigten schematischen ternären Phasendiagramms liegen. Zur Demonstration dazu sind in Abbildung 4.3 vier mit A, B, C und D bezeichnete Phasen dargestellt. Im Bereich zwischen jeweils einer binären Ni-Ge-Fremdphase und der ternären CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Phase koexistieren diese beiden Phasen mit unterschiedlichen Volumenanteilen. Diese Zonen sind in Abbildung 4.3 durch die grau unterlegten Bereiche dargestellt. Dazwischen existieren Bereiche, in denen neben der 1:2:2-Phase zwei binäre Fremdphasen in der Probe vorliegen. Da die Verbindungslinien zwischen binären Fremdphasen und ternärer 1:2:2-Phase relativ eng begrenzt in den Homogenitätsbereich der 1:2:2-Phase einlaufen, reicht die Kenntnis der in einer Probe vorliegenden bi-

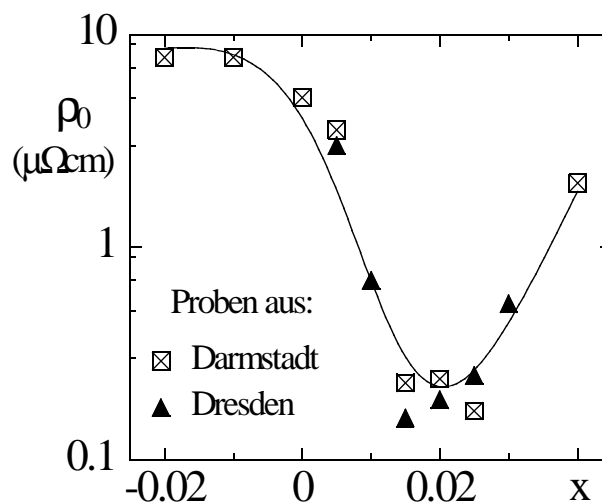
nären Fremdphase aus, um eine relativ genaue Aussage über die Zusammensetzung der 1:2:2-Phase zu machen. Die Zusammensetzung der 1:2:2-Phase ist also eindeutig mit den in der Probe vorliegenden Ni-Ge-Fremdphasen korreliert. Durch Röntgenanalyse lässt sich feststellen, welche der binären Fremdphasen in der Probe vorliegt und damit eine eindeutige Zuordnung der Probe vornehmen<sup>3</sup>. Da die Breite des Koexistenzbereiches zwischen ternärer 1:2:2-Phase und binärer Fremdphase mit zunehmendem Abstand vom Homogenitätsbereich zunimmt, lässt sich somit für Proben, deren Einwaage einen gewissen Abstand zum Homogenitätsbereich hat, viel einfacher eine reproduzierbare, über die Einwaage gesteuerte Herstellung der Proben durchführen.

Die Analyse der Proben zeigt, dass durch diese Art der Herstellung Proben mit reproduzierbaren physikalischen Eigenschaften hergestellt werden können. Dies ergibt sich vor allem aus dem Vergleich der beiden in Darmstadt und Dresden hergestellten Probenserien, die von verschiedenen Personen in unterschiedlichen Probenlaboratorien unter Verwendung von unabhängig voneinander beschafften Ausgangsmaterialien hergestellt wurden und dennoch hervorragend reproduzierbare physikalische Eigenschaften aufweisen.

Die Proben zeigen eine klare Korrelation zwischen Einwaage und physikalischen Eigenschaften. Der niedrigste Restwiderstand  $\rho_0 \approx 0.1 \mu\Omega\text{cm}$  mit einem damit verbundenen Restwiderstandsverhältnis von  $RRR \approx 600$  wird für Proben mit einem leichten Nickel-Überschuss erreicht. Dies ist in Abbildung 4.5 für die in Darmstadt hergestellten Proben gezeigt. Abbildung 4.4 zeigt einen Vergleich des Restwiderstandes zwischen Proben aus Darmstadt und Dresden für die Probenserie  $\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2+x}\text{Ge}_{2-x}$ . Auch hier ist ein deutliches Minimum des Restwiderstandes für Proben mit einem Nickel-Überschuss von ca. 2 % zu erkennen. Aus diesem Grund wurde für den in Kapitel 4.3.5 vorgestellten Einkristall genau diese Einwaage gewählt. Außerdem wird gerade in diesem Bereich das Auftreten von Supraleitung beobachtet (siehe Kapitel 4.3.1).

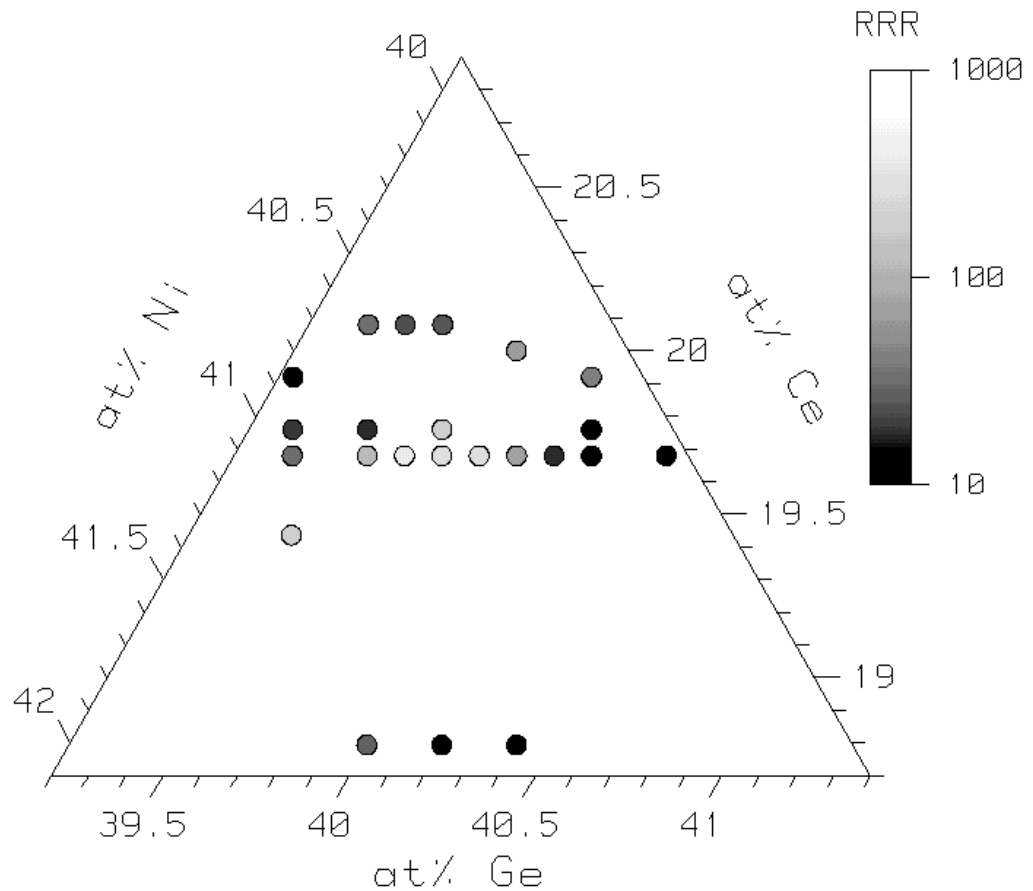
**Abbildung 4.4:**

Restwiderstand  $\rho_0$  vs Nickel-Anteil  $x$  für in Darmstadt ( $\boxtimes$ ) und Dresden ( $\blacktriangle$ ) hergestellte Proben der Serie  $\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2+x}\text{Ge}_{2-x}$ .



<sup>3</sup> Die genaue Zusammensetzung dieser Fremdphasen ist noch nicht bekannt, diese können nur durch für die einzelnen Fremdphasen unterschiedliche Signaturen in der Röntgenanalyse identifiziert werden.



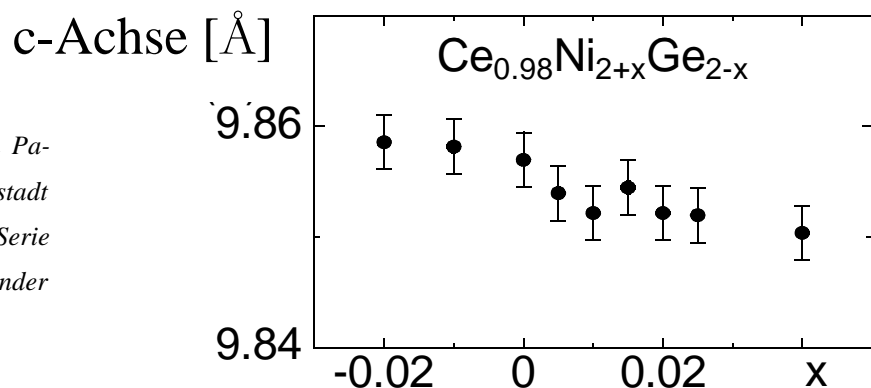


**Abbildung 4.5:** Ternäres Ce-Ni-Ge-Phasendiagramm mit den Restwiderstandsverhältnissen der in Darmstadt hergestellten Proben. Die Position im Phasendiagramm entspricht der Einwaage der Probe vor dem Aufschmelzen. Die exakte Ausdehnung des 1:2:2-Homogenitätsbereichs ist noch unbekannt.

Auch ein Vergleich der Gitterparameter der untersuchten Proben zeigt eine signifikante Abhängigkeit von der Einwaage der Proben. Während in Richtung der a-Achse keine systematische Änderung des Gitterparameters zu erkennen ist (ohne Abbildung), sinkt der c-Achsen-Parameter mit steigendem Nickel-Anteil  $x$ . Diese Abhängigkeit zeigt Abbildung 4.6 für in Darmstadt hergestellte Proben der Serie Ce<sub>0.98</sub>Ni<sub>2+x</sub>Ge<sub>2-x</sub>. Die damit verbundene Änderung der Hybridisierungsstärke zwischen 4f- und Leitungselektronen könnte die Bildung der im fol-

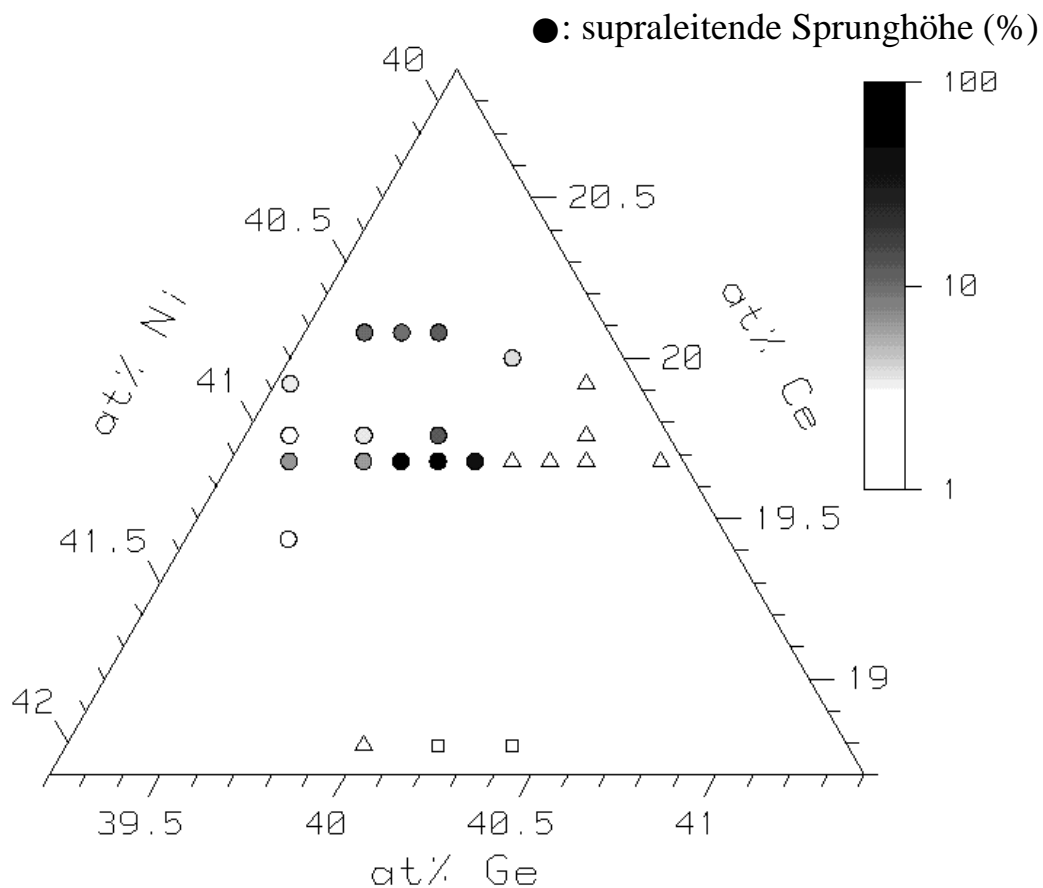
**Abbildung 4.6:**

Verringerung des c-Achsen Parameters von in Darmstadt hergestellten Proben der Serie Ce<sub>0.98</sub>Ni<sub>2+x</sub>Ge<sub>2-x</sub> mit steigender Nickel-Einwaage  $x$ .



genden Kapitel vorgestellten, ebenfalls systematisch von der Probeneinwaage abhängigen, unterschiedlichen physikalischen Grundzustände mit beeinflussen.

Weitere eindeutige Korrelationen zeigen die in Kapitel 4.2 vorgestellten Ergebnisse der an  $\text{Ce}_{1+x}\text{Ni}_{2+y}\text{Ge}_{2+z}$ -Proben durchgeführten systematischen Messungen des elektrischen Widerstands für  $T \leq 4$  K. Die Ergebnisse zeigen dabei gewisse Analogien zum Schwere-Fermionen-Supraleiter  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ , in dem vier verschiedene Grundzustände („S“, „A/S“, „A“ und „X“) abhängig von der Zusammensetzung existieren (siehe Kapitel 5) [Steglich96a]. Die Grundzustände bezeichnen dabei Supraleitung, Konkurrenz von Supraleitung und „A“-Phase, „A“-Phase sowie „X“-Phase. Bei der „A“-Phase handelt es sich vermutlich um eine Spin-Dichtewelle [Gegenwart98a]. Auch in  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  wird das Auftreten von Supraleitung und einer weiteren, möglicherweise magnetischen, Phase (die hier ebenfalls als „A“-Phase bezeichnet wird, siehe Kapitel 4.3.2) in Abhängigkeit von der Probeneinwaage beobachtet. Dies ist im ternären Ce-Ni-Ge-Phasendiagramm (Abbildung 4.7) dargestellt.



**Abbildung 4.7:** Ternäres Ce-Ni-Ge-Phasendiagramm für in Darmstadt hergestellte Polykristalle. Die Proben mit leichtem Nickel-Überschuss zeigen den Beginn eines supraleitenden Phasenübergangs (●), dessen prozentuale Größe anhand der logarithmischen Grauskala abzulesen ist. Die Proben mit leichtem Germanium-Überschuss zeigen eine Anomalie („A“-Phase), die möglicherweise antiferromagnetischen Ursprungs ist (△). (□): weder Supraleitung noch „A“-Phase.

### 4.3 Messergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der an Ce<sub>1+x</sub>Ni<sub>2+y</sub>Ge<sub>2+z</sub>-Proben durchgeführten Messungen vorgestellt.

Proben mit einem leichten Nickel-Überschuss zeigen in  $\rho(T)$  das Einsetzen von Supraleitung für  $T < 0.1$  K (Kapitel 4.3.1). An einer Probe wird dies sogar durch eine Messung der magnetischen Wechselfeldsuszeptibilität unterstützt, die das Einsetzen eines diamagnetischen Signals zeigt. Im ternären Phasendiagramm liegen diese Proben auf der linken Seite, wobei anhand der logarithmischen Grauskala die prozentuale Größe eines vollständigen supraleitenden Phasenübergangs dargestellt wird (Abbildung 4.7). Dagegen tritt in Proben mit einem geringen Germanium-Überschuss, die auf der rechten Seite des Phasendiagramms mit offenen Dreiecken dargestellt sind, keine Supraleitung auf. Statt dessen wird in diesen Proben eine Anomalie beobachtet, die als „A“-Phase bezeichnet wird (Kapitel 4.3.2). Wenn es sich hierbei um einen intrinsischen Effekt handelt, könnte dieser durch antiferromagnetische Korrelationen hervorgerufen werden. Die in CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> beobachteten NFF-Effekte (Kapitel 4.3.6) könnten damit auf die Existenz eines Quantenkritischen Punktes bei  $T_{A'} \rightarrow 0$  zurückgeführt werden.

Für Magnetfelder  $B \geq 8$  T tritt außerdem eine Hochfeldanomalie in einem eng begrenzten Bereich um die exakte 1:2:2-Stöchiometrie auf („B“-Phase). Diese wird nur in qualitativ sehr hochwertigen Proben mit  $RRR > 200$  festgestellt (Kapitel 4.3.3). In Kapitel 4.3.4 wird gezeigt, dass für Proben unterschiedlicher Qualität große Unterschiede im beobachteten isothermen Magnetwiderstand auftreten. Die an einem Einkristall erhaltenen Ergebnisse bestätigen die Resultate der Polykristalle (Kapitel 4.3.5).

### 4.3.1 Beginnende Supraleitung

Relativ viele der untersuchten Proben weisen für Temperaturen  $T < 0.1$  K den Ansatz eines supraleitenden Übergangs auf (siehe Tabelle 4.1). Wie die Lage der Proben im ternären Phasendiagramm (Abbildung 4.7) zeigt, ist die Ausbildung von Supraleitung eindeutig mit der Einwaage der Proben korreliert und tritt nur für Proben mit einem leichten Nickel-Überschuss auf. Das Einheitszellenvolumen von  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  wird mit steigendem Nickel-Anteil reduziert. Dies führt zu einer Zunahme der Hybridisierungsstärke zwischen 4f- und Leitungselektronen, ähnlich wie ein leichter Kupferüberschuss im Schwere-Fermionen-Supraleiter  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ . Hier zeigen gerade Kupfer-reiche Proben einen supraleitenden Grundzustand. Von allen 37 untersuchten Proben wurde bisher das Auftreten eines nahezu vollständigen supraleitenden Phasenüberganges nur bei einer einzigen Probe (PK # 30497) festgestellt. Deshalb soll zunächst das Verhalten dieser Probe diskutiert werden.

PK # 30497 mit der Einwaage  $\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2.025}\text{Ge}_{1.975}$  ist mit  $\rho_0 = 0.17 \mu\Omega\text{cm}$  die Probe mit dem kleinsten Restwiderstand der in Darmstadt hergestellten Proben. Die Messungen des elektrischen Widerstands zeigen erste Anzeichen von Supraleitung bei  $T \approx 70$  mK,  $\rho = 0$  wird erst für  $T < 10$  mK erreicht (Abbildung 4.8). Die Supraleitung entwickelt sich aus einem mit  $\Delta\rho \sim T^{1.42}$  anomalen Widerstandsverhalten heraus, wobei der Exponent mit  $\varepsilon = 1.42$  (Abbildung 4.8) etwas geringer ist als der von der Spinfluktuationstheorie für Systeme am Quantenkritischen Punkt vorausgesagte Verlauf gemäß  $\Delta\rho \sim T^{3/2}$ . Für  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  sind Exponenten  $\varepsilon \leq 1.5$  schon aus früheren Arbeiten bekannt [Gegenwart98].

Die kritische Stromdichte ist mit  $j_c \approx 0.05 \text{ A/cm}^2$  sehr klein. Dies wird bei der Verwendung unterschiedlicher Messströme deutlich. Während für  $I = 0.05 \text{ mA}$  ein nahezu vollständiger supraleitender Phasenübergang aufgelöst werden kann, zeigen Messungen bei  $I = 0.3 \text{ mA}$  nur noch den Ansatz eines Überganges. Abbildung 4.9 zeigt die Abhängigkeit des gemessenen Widerstands von der verwendeten Stromstärke am Beispiel von PK # 30523. Zur Bestimmung des oberen kritischen Feldes  $B_{c2}(0) \approx 0.03 \text{ T}$  in PK # 30497 wurde bei  $T = 10 \text{ mK}$  eine isotherme Magnetwiderstandsmessung mit Nulldurchgang durchgeführt<sup>5</sup>. Die Möglichkeit der Durchführung einer Messung mit Nulldurchgang bietet gerade bei sehr kleinen kritischen Feldern den Vorteil, dass ein eventuell vorhandenes remanentes Feld das Ergebnis nicht verfälschen kann. Die relativ hohe Anfangssteigung des oberen kritischen Feldes  $B'_{c2} \approx -0.8 \text{ T/K}$  ist ein Hinweis auf das Vorliegen von SF-Supraleitung. Bei dem zu  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  isostrukturellen SF-Supraleiter  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  wurden mit  $-30 \text{ T/K} \leq B'_{c2} \leq -10 \text{ T/K}$  allerdings deutlich höhere Anfangssteigungen gefunden. Bei einem Vergleich der Werte von  $B'_{c2}$  zwischen  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  und  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  ist die Abhängigkeit der Anfangssteigung von der supraleitenden Übergangstemperatur<sup>6</sup>, des Koeffizienten  $\gamma$  der elektronischen spezifischen Wärme<sup>7</sup>

4 Dies ist der üblicherweise für Widerstandsmessungen verwendete Messstrom.

5 Das Magnetnetzteil erlaubt Messungen, die bei einem Feld beginnen, kontinuierlich durch das Nullfeld hin - durchlaufen und dann ein „negatives“, d.h. entgegen dem vorherigen Feld gerichtetes Feld, einfahren.

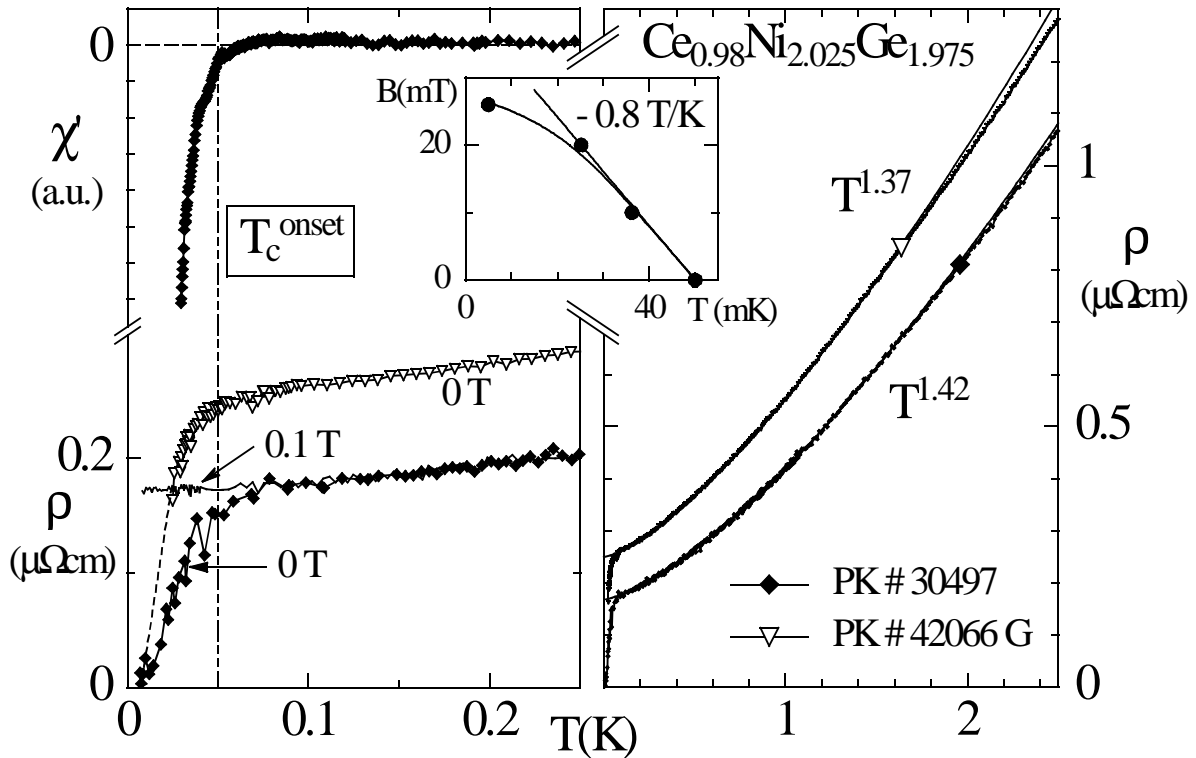
6  $T_c$  beträgt bei  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  etwa  $0.65 \text{ K}$  [Steglich79, Lang91].

7  $0.7 \text{ J/molK}^2$  [Langhammer00] für  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  ist etwa das Doppelte von  $0.35 \text{ J/molK}^2$  [Knopp88] für  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$ .

sowie der Probenqualität<sup>8</sup> zu beachten. Nach [Rauchschwalbe86] gilt für Systeme mit einer sphärischen Fermi-Oberfläche:

$$B'_{c2} = R(\ell) \cdot \left( \left( 1.18 \cdot 10^{35} \frac{\text{T m}^2 \text{K}^2}{\text{J}^2} \right) \cdot \frac{\gamma^2 \cdot T_c}{S_s^2} + \left( 4490 \frac{\text{T m}^2 \text{K}}{\Omega \text{J}} \right) \cdot \gamma \cdot \rho_0 \right)$$

Betrachtet wird die mittlere freie Weglänge  $\ell$  der Quasiteilchen und der Teil der Fermi-Fläche  $S_s^2$ , auf dem die Cooper-Paare gebildet werden.  $R(\ell)$  variiert zwischen  $R \approx 1$  im schmutzigen Grenzfall ( $\ell \approx 0$ ) und  $R \approx 1.17$  im sauberen Grenzfall ( $\ell \rightarrow \infty$ ). „Gewöhnliche“ BCS-artige Supraleiter zeigen dagegen wesentlich kleinere Werte für  $B'_{c2}$ , da hier die effektive Masse der Ladungsträger und damit auch der Koeffizient der elektronischen spezifischen Wärme erheblich kleiner ist.



**Abbildung 4.8:** Supraleitung in  $\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2.025}\text{Ge}_{1.975}$ . **Links oben:**  $\chi(T)$  vs  $T$  für PK # 30497 **Links unten:**  $\rho(T)$  vs  $T$  für PK # 30497 in 0 T und 0.1 T sowie für PK # 42066 G in 0 T. Gestrichelte Linie markiert Extrapolation zu  $\rho(T)=0$  für PK # 42066 G. Strichpunktierte Linie markiert Einsatztemperatur  $T_c^{\text{onset}}$  **Rechts:**  $\rho$  vs  $T$  für PK # 30497 und PK # 42066 G. Durchgezogene Linien zeigen Anpassungen gemäß  $\rho(T) = \rho_0 + a \cdot T^\epsilon$  mit  $\epsilon = 1.37$  bzw.  $\epsilon = 1.42$ . **Inset:** B-T-Phasendiagramm für PK # 30497, bestimmt aus der Feldabhängigkeit der Einsatztemperatur  $T_c^{\text{onset}}$  des supraleitenden Phasenüberganges. Die Anfangssteigung  $B'_{c2}$  beträgt -0.8 T/K.

<sup>8</sup> Der Restwiderstand von  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  ist etwa um einen Faktor 60 niedriger als in  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ .

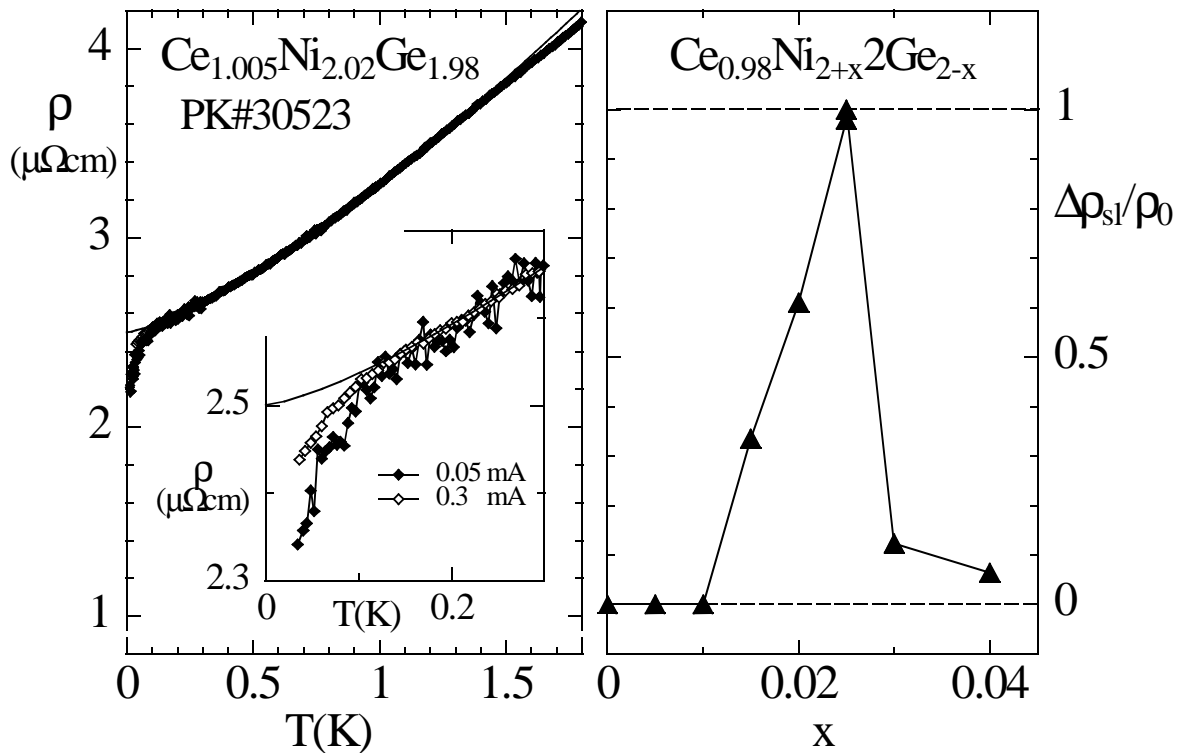
Zur weiteren Untersuchung der Supraleitung an PK # 30497 wurde mittels SQUID-Technik eine Messung der magnetischen Wechselfeldsuszeptibilität (siehe Kapitel 2.3) durchgeführt. Aufgrund der sehr niedrigen kritischen Stromstärke musste beachtet werden, dass  $\mu_0 H_{AC}$  nicht größer als  $\mu_0 \cdot \frac{j_c}{R}$  sein darf, um die Supraleitung nicht zu unterdrücken. Deshalb wurde eine sehr kleine Wechselfeldamplitude von  $B_{AC} = 0.2 \mu\text{T}$  gewählt. Die Messung zeigt das Einsetzen eines diamagnetischen Signals für  $T < 70 \text{ mK}$  (Abbildung 4.8). Bis  $T \approx 30 \text{ mK}$  ist der supraleitende Übergang noch nicht vollständig abgeschlossen<sup>9</sup>. Da für Messungen der Wechselfeldsuszeptibilität mit SQUID-Technik bislang keine Vergleichswerte bei gleichen Parametern an anderen Supraleitern existieren, kann die diamagnetische Abschirmung für  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  noch nicht quantifiziert werden. Somit ist zwar das Vorliegen eines diamagnetischen Signals sicher, es kann Anhand der Ergebnisse aber nicht festgestellt werden, ob es sich um Volumensupraleitung oder nur um Spuren von Supraleitung handelt, wie sie zum Beispiel von einer Fremdphase hervorgerufen werden. Hier wären Messungen der spezifischen Wärme sehr aufschlussreich. Ein Problem dürften dabei die äußerst aufwändigen Messungen im hierzu notwendigen Temperaturbereich bis zu  $T < 10 \text{ mK}$  sein.

Eine weitere Probe der gleichen Einwaage ( $\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2.025}\text{Ge}_{1.975}$ , PK # 42066 G) zeigt ebenfalls Anzeichen für einen annähernd vollständigen supraleitenden Phasenübergang. Die Messungen wurden bei dieser Probe allerdings nur bis  $T \approx 24 \text{ mK}$  durchgeführt. Ein Vergleich von  $\rho(T)$  bei  $T = 24 \text{ mK}$  mit der Messung von PK # 30497 lässt einen ähnlich stark ausgeprägten supraleitenden Phasenübergang vermuten (Abbildung 4.8). PK # 42066 G hat mit  $\varepsilon = 1.37$  einen etwas kleineren Exponenten als PK # 30497. Auffällig ist, dass die beiden Proben der Zusammensetzung  $\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2.025}\text{Ge}_{1.975}$  die einzigen Proben sind, die einen nahezu vollständigen supraleitenden Phasenübergang zeigen. Ein Nickel-Überschuss von 2.5 % scheint optimal für die Bildung der Supraleitung zu sein. Hier zeigt sich wieder die gute Reproduzierbarkeit der Resultate, da eine Probe in Darmstadt und die andere in Dresden hergestellt wurde.

Von den untersuchten  $\text{Ce}_{1+x}\text{Ni}_{2+y}\text{Ge}_{2+z}$ -Polykristallen weisen insgesamt 20 Proben den Beginn eines supraleitenden Phasenüberganges auf. In Tabelle 4.1 ist jeweils der prozentuale supraleitende Widerstandsabfall, bezogen auf  $\rho = 0$ , angegeben. Dabei ist zu beachten, dass nicht alle Proben bis zu  $T = 10 \text{ mK}$  (die Temperatur, bei der PK # 30497  $\rho \approx 0$  erreicht) gemessen wurden. Aus diesem Grund wurde zum besseren Vergleich für diese Proben der Prozentsatz des supraleitenden Übergangs aus einer Extrapolation zu  $T = 10 \text{ mK}$  gewonnen. Außerdem ist bei einigen Proben die Größe des supraleitenden Überganges durch die Verwendung eines höheren Messstroms reduziert (vgl. Abbildung 4.9, links).

Den Einfluss der stöchiometrischen Zusammensetzung auf die supraleitende Sprunghöhe zeigt Abbildung 4.9 (rechts). In einer Auftragung der Sprunghöhe  $\Delta\rho_{sc}/\rho_0$  über dem Nickel-Überschuss  $x$  für Proben der Serie  $\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2+x}\text{Ge}_{2-x}$  werden die am besten ausgeprägten supraleitenden Phasenübergänge für die beiden Proben mit einem Nickel-Überschuss  $x = 0.025$  beobachtet.

<sup>9</sup> Eine gleichzeitige Verwendung von SQUID-Sensor und CMN-Thermometer ist nicht möglich.

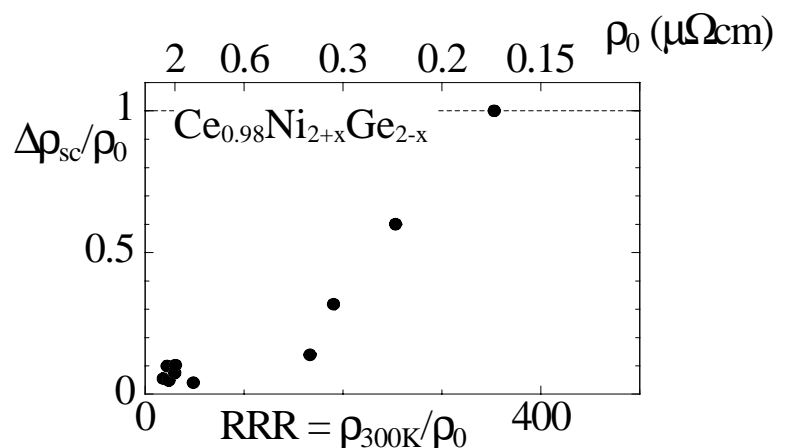


**Abbildung 4.9 links:** Einsetzende Supraleitung für  $\text{Ce}_{1.005}\text{Ni}_{2.02}\text{Ge}_{1.98}$  PK # 30523. Im Inset wird der Einfluss des verwendeten Messstroms für  $I = 0.05 \text{ mA}$  ( $\blacklozenge$ ) und  $I = 0.3 \text{ mA}$  ( $\diamond$ ) auf die beobachtete Sprunghöhe illustriert. **rechts:** Normierte Sprunghöhe  $\Delta\rho_{sc}/\rho_0$  ( $\blacktriangle$ ) vs Nickel-Überschuss  $x$  für Proben der Serie  $\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2+x}\text{Ge}_{2-x}$ .

Auch die Qualität der Proben beeinflusst die Supraleitung. Eine Analyse der in Darmstadt hergestellten Proben, wiederum für Proben der Serie  $\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2+x}\text{Ge}_{2-x}$ , zeigt einen eindeutigen Zusammenhang zwischen Sprunghöhe  $\Delta\rho_{sc}/\rho_0$  und Restwiderstandsverhältnis  $RRR$  (Abbildung 4.10). Die Sprunghöhe nimmt mit steigendem Restwiderstandsverhältnis deutlich zu. Nur die Probe mit dem höchsten Wert  $RRR = 353$  (PK # 30497) weist einen nahezu vollständigen Phasenübergang auf. Dies zeigt, dass die in  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  gefundene Supraleitung extrem empfindlich auf Impurity-Streuung reagiert. Sollte die Supraleitung eine intrinsische Eigenschaft sein, deutet die Empfindlichkeit auf einen stark anisotropen s.l. Ordnungsparameter hin.

**Abbildung 4.10:**

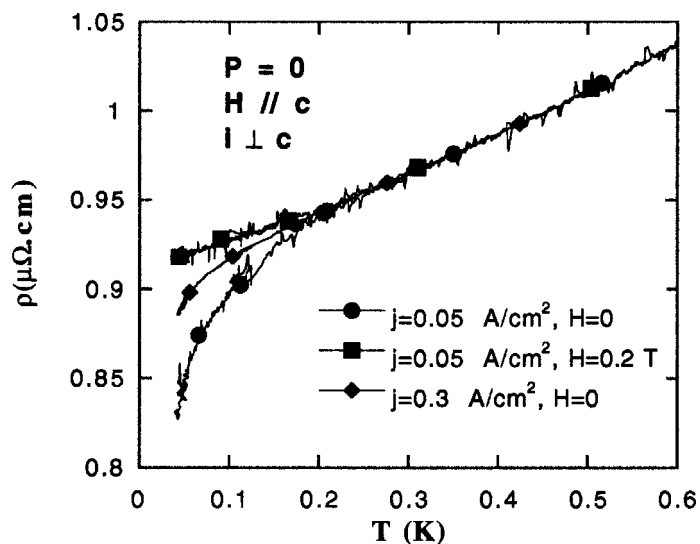
Normierte supraleitende Sprunghöhe  $\Delta\rho_{sc}/\rho_0$  vs  $RRR$  für die in Darmstadt hergestellten Proben der Serie  $\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2+x}\text{Ge}_{2-x}$



Interessant ist ein Vergleich mit Ergebnissen von Braithwaite et al. [Braithwaite00]. Dort wurde das Auftreten von Supraleitung an einem ungetemperten („as-grown“)  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$ -Einkristall ebenfalls beobachtet. In Abbildung 4.11 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt. Supraleitung tritt hier bereits für  $T < 0.2$  K auf und das Anlegen eines kleinen Feldes ( $B = 0.2$  T) sowie eines erhöhten Messstroms führt zur Unterdrückung der Supraleitung. Die Abnahme des elektrischen Widerstandes beträgt etwa 10 % und ist an unterschiedlichen Probenstücken einer Herstellungsserie reproduzierbar. Die Einwaage dieser Probe erfolgte aus einer stöchiometrischen Schmelze, allerdings ist wegen der anderen Herstellungsbedingungen keine Einordnung in die in Kapitel 4.2 betrachteten ternären Phasendiagramme möglich. Braithwaite et al. gehen aufgrund des unvollständigen Übergangs nicht vom Auftreten von Volumensupraleitung aus.

**Abbildung 4.11:**

*Beginnende Supraleitung an einem  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$ -Einkristall, untersucht von Braithwaite et al. [Braithwaite00]. Im Vergleich zu den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben liegt  $T_c$  mit 0.2 K etwas höher.*



## Fazit

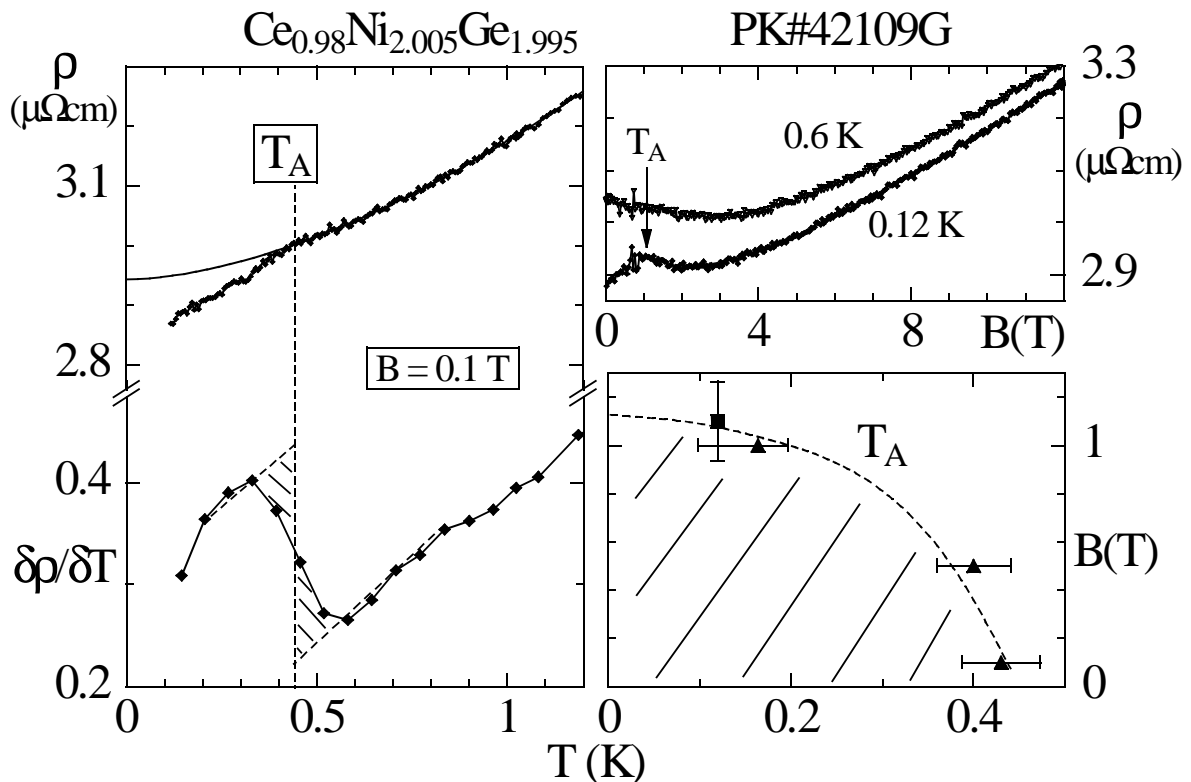
Die hier vorgestellten Untersuchungen zeigen das Auftreten von beginnender Supraleitung (an zwei Proben sogar nahezu vollständige Phasenübergänge) an einer ganzen Reihe von  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$ -Proben. Dennoch ist anhand dieser Ergebnisse keine sichere Aussage darüber möglich, ob es sich hierbei wirklich um eine intrinsische Eigenschaft von  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  handelt, oder ob supraleitende Fremdphasen vorliegen. Ursache dieser Unsicherheit ist die Existenz mehrerer meist binärer Fremdphasen, deren exakte Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften noch nicht bekannt sind. Zur genaueren Untersuchung der in den  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$ -Proben beobachteten Supraleitung sind deshalb neben den schon diskutierten Messungen der spezifischen Wärme bis zu tiefsten Temperaturen (deren experimentelle Realisierbarkeit allerdings fraglich erscheint) noch ausführliche Analysen der Fremdphasen, vor allem im Hinblick auf das Auftreten von Supraleitung, erforderlich. Diese Fremdphasen treten nur in einem 2-3 %-igen Volumenanteil auf. Das kann bei einer Einlagerung der Fremdphase entlang von Korngrenzen möglicherweise einen nahezu vollständigen supraleitenden Phasenübergang im elektrischen Widerstand hervorrufen.



### 4.3.2 „A-Phasen“-Anomalie

Während in Ce<sub>1+x</sub>Ni<sub>2+y</sub>Ge<sub>2+z</sub> für Proben mit einem leichten Nickel-Überschuss das Auftreten von Supraleitung beobachtet wird (Kapitel 4.3.1), zeigen Proben mit einem geringeren Nickel-Anteil (bzw. mit leichtem Germanium-Überschuss) eine Anomalie, die im Folgenden als „A“-Phase bezeichnet wird. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass diese Bezeichnung aus Konsistenzgründen mit früheren Veröffentlichungen gewählt wurde [Steglich00a, b]. Zur Zeit gibt es noch keine Hinweise dafür, dass es sich bei dieser Anomalie wirklich um einen thermodynamischen Phasenübergang handelt.

Ein höherer Germanium-Anteil in der Einwaage führt zu einer leichten Erhöhung des Gittervolumens, was mit einer Verringerung der Hybridisierungsstärke  $g$  zwischen 4f- und Leitungselektronen verbunden sein könnte. Sollte es sich bei der „A“-Phase um einen magnetischen Phasenübergang handeln, würde dies wieder eine Analogie zu CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> aufzeigen. Für CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> führt eine Reduktion von  $g$  zum Auftreten einer SDW-artigen Phase (welche ebenfalls die Bezeichnung „A“-Phase trägt). Die „A“-Phase in CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> tritt unterhalb  $T \simeq 0.5$  K und in Magnetfeldern  $B \leq 1$  T auf und äußert sich in einer Abnahme des Widerstands. Sie



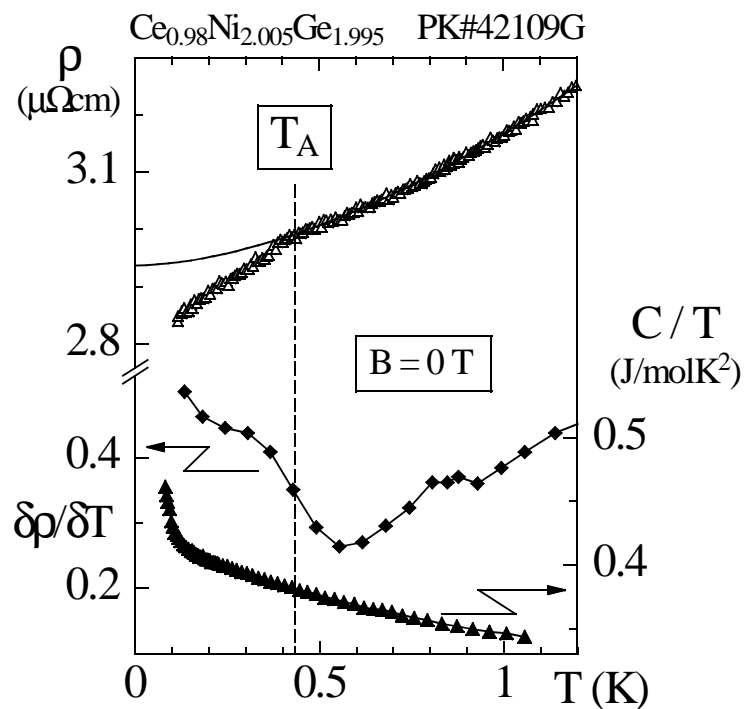
**Abbildung 4.12:** „A“-Phasen-Anomalie in Ce<sub>0.98</sub>Ni<sub>2.005</sub>Ge<sub>1.995</sub> PK # 42109 G. **links:**  $\rho$  (oben) bzw.  $d\rho/dT$  (unten) vs  $T$  in  $B = 0.1$  T. Gestrichelte Linie zeigt Bestimmung von  $T_A$  aus Zwickelabgleich in  $d\rho/dT$ . Durchgezogene Linie repräsentiert  $\rho(T) = \rho_0 \cdot T + a' \cdot T^\epsilon$  mit  $\epsilon = 1.78$  **rechts oben:**  $\rho$  vs  $B$  für 0.12 K und 0.6 K. Pfeil markiert Abknicken. **rechts unten:**  $B$ - $T$ -Phasendiagramm aus isothermen Magnetwiderstandsmessungen (■) sowie Temperaturläufen in konstantem Magnetfeld (▲).

entwickelt sich wie auch die Supraleitung aus einem NFF-Verhalten  $\Delta\rho = a \cdot T^\varepsilon$  heraus, wobei der für  $T > T_A$  beobachtete Exponent  $\varepsilon \leq 1.78$  ungewöhnlich hoch ist (Abbildung 4.12).

Ein deutliches Abknicken in  $\rho(T)$  korrespondiert zu einem (verbreiterten) Sprung der Ableitung  $\delta\rho/\delta T$  (Abbildung 4.12). Auch in isothermen Magnetwiderstandsmessungen tritt eine korrespondierende Anomalie auf. Das aus den Anomalien in  $\rho(T,B)$  konstruierte  $B$ - $T$ -Phasendiagramm zeigt ein nahezu senkrechtes Einlaufen der „A“-Phase für  $B = 0$ , wie es für antiferromagnetische Phasengrenzlinien charakteristisch ist. Allerdings konnte in einer korrespondierenden Messung der spezifischen Wärme (siehe Abbildung 4.13) keine Anomalie bei  $T_A$  aufgelöst werden. Falls nicht durch einen thermodynamischen Phasenübergang verursacht, könnte es sich bei Widerstandsanomalien möglicherweise auch um einen (stark verbreiterten) supraleitenden Phasenübergang einer vermutlich binären Fremdphase handeln. Die Supraleitung hätte dann allerdings im Vergleich zur in Kapitel 4.3.1 diskutierten Supraleitung deutlich höhere Werte für  $T_c$  und  $B_{c2}$ . Auch die Anfangssteigung  $B'_{c2}(T_c)$  wäre mit  $-12$  T/K, bestimmt aus den beiden Messpunkten bei  $B = 0.1$  T und  $B = 0.5$  T, erheblich größer. Für das Auftreten von Supraleitung spricht, dass in  $\rho(T, B = 0)$  unterhalb von  $T_A$  kein Abflachen der Kurve mehr beobachtet wird, sondern bei  $T \approx 0.15$  K der Widerstand noch einmal reduziert wird (siehe Ableitung  $\delta\rho/\delta T$  in Abbildung 4.13).

Abbildung 4.13:

Vergleich von  $\rho(T)$  ( $\triangle$ ),  $\delta\rho/\delta T$  ( $\blacklozenge$ ) und  $C/T$  ( $\blacktriangle$ ) vs  $T$  für PK # 42109G in  $B = 0$  T. In spezifischer Wärme ist keine Anomalie aufzulösen [Cichorek01].

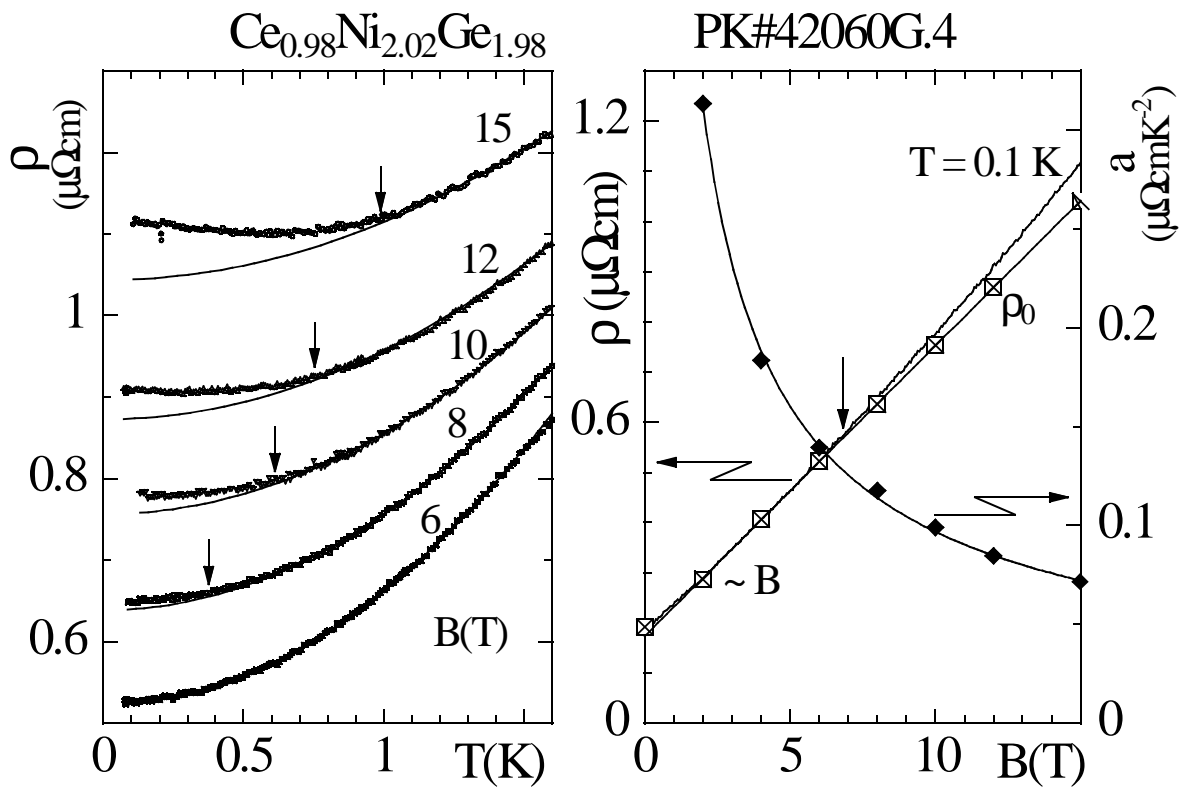


## Fazit

Eine genaue Aussage über die tatsächliche Natur der „A“-Phase ist aus den bisherigen Untersuchungen noch nicht möglich. Hierzu sind noch weiterführende Untersuchungen notwendig. Im Hinblick auf eine mögliche supraleitende Natur der „A“-Phase wäre deshalb, genauso wie beim Auftreten des in Kapitel 4.3.1 diskutierten supraleitenden Phasenüberganges, eine genaue Analyse der in den Proben vorhandenen Fremdphasen auf Supraleitung erforderlich. Weitere Untersuchungen von thermodynamischen Messgrößen oder der DC-Magnetisierung könnten Aufschluss darüber geben, ob doch Anzeichen für einen magnetischen Phasenübergang aufzulösen sind.

### 4.3.3 Hochfeld „B-Phasen“-Anomalie

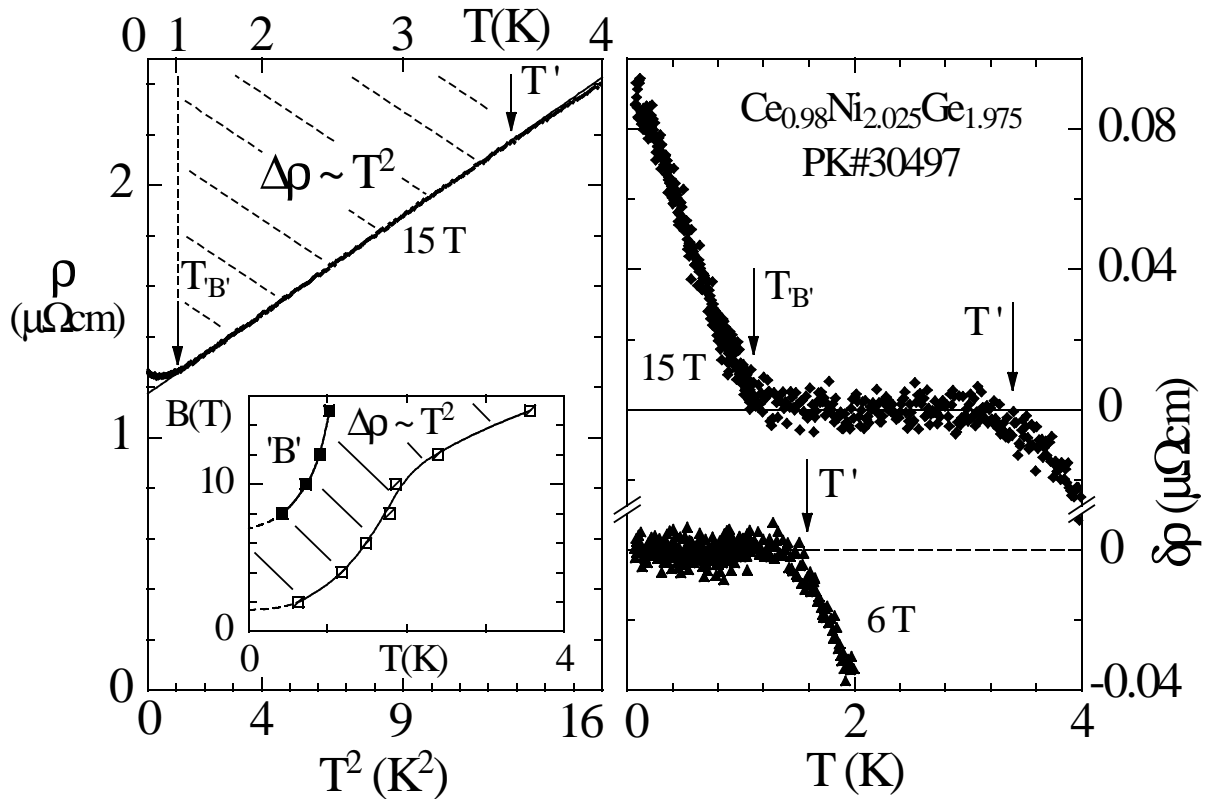
Die Untersuchungen des elektrischen Widerstands für  $B \leq 15$  T verdeutlichen, dass eine Reihe der Proben in Magnetfeldern  $B \geq 8$  T eine Anomalie zeigen, die im Folgenden als „B“-Phase bezeichnet wird. Diese äußert sich in einem zusätzlichen Widerstandsbeitrag  $\delta\rho$ , der sich aus einem FF-Verhalten mit  $\Delta\rho \sim T^2$  ( $\Delta\rho = \rho(T,B) - \rho_0(B)$ ) heraus entwickelt. Wie auch bei der „A“-Phase ist bisher jedoch noch unklar, ob es sich hierbei um einen wirklichen thermodynamischen Phasenübergang handelt.



**Abbildung 4.14:** „B“-Phasen-Anomalie in  $\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2.02}\text{Ge}_{1.98}$  PK # 42060 G4. **links:**  $\rho$  vs  $T$  in verschiedenen Magnetfeldern  $B \geq 6$  T. Durchgezogene Linien zeigen  $\rho(T,B) - \rho_0(B) = a(B) \cdot T^2$ -Anpassungen. Pfeile markieren Einsetzen des zusätzlichen Beitrags  $\delta\rho$ . **rechts:**  $\rho(T,B)$  vs  $B$  für  $T = 0.1$  K sowie  $\rho_0(B)$  ( $\square$ ) (linke Achse) und  $a(B)$  vs  $B$  ( $\blacklozenge$ ) (rechte Achse). Pfeil markiert Einsetzen der „B“-Phase für Messung bei  $T = 0.1$  K. Durchgezogene Linien repräsentieren  $\rho_0(B) \sim B$  Abhängigkeit bzw.  $a(B)$ -Anpassung als „guide to the eye“.

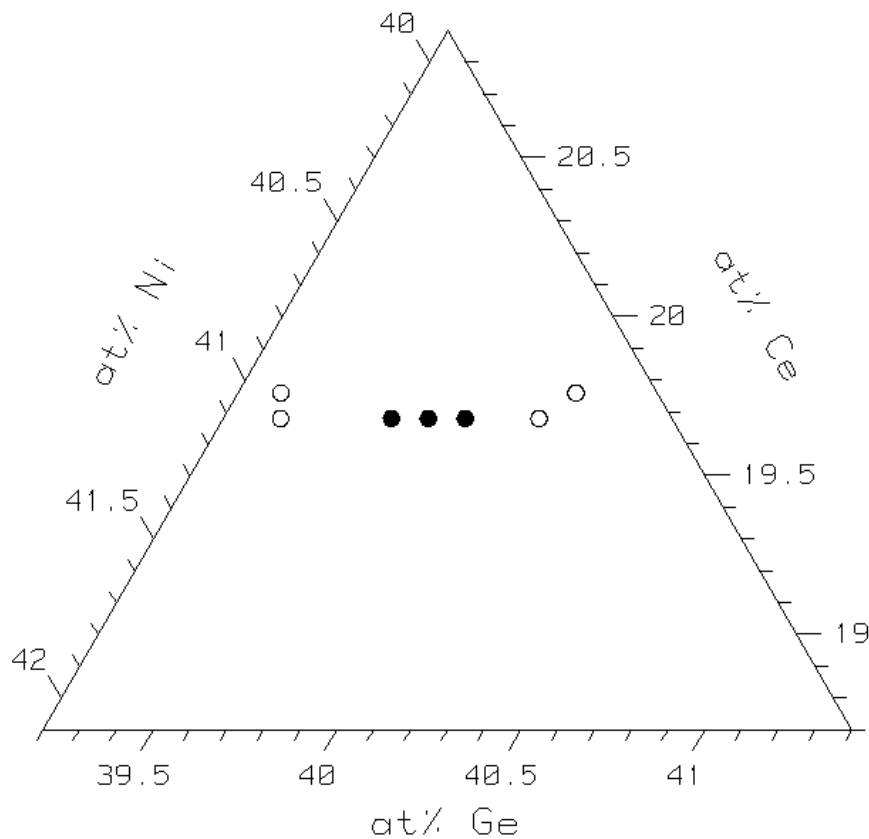
Wie in Abbildung 4.14 dargestellt, ist für  $B \leq 6$  T noch keine Anomalie aufzulösen. Es wird ein FF-Verhalten  $\Delta\rho = a \cdot T^2$  bis zur tiefsten Temperatur beobachtet. Für  $B \geq 8$  T entwickelt sich dann bei tiefen Temperaturen ein zusätzlicher positiver Beitrag  $\delta\rho$ , dessen Größe und Einsatztemperatur mit steigendem Magnetfeld zunehmen. Auch im isothermen Magnetwiderstand ist das Auftreten der „B“-Phase zu beobachten. Für Temperaturen unterhalb von  $T_{B'}$  (vgl.  $B$ - $T$ -Phasendiagramm in Abbildung 4.15)  $B \geq 8$  T zeigt der Magnetwiderstand Abweichungen von einem linearen Verhalten, das für den aus  $\rho(T,B) = \rho_0(B) + a(B) \cdot T^2$ -Anpassungen gewonnenen Beitrag  $\rho_0(B)$  beobachtet wird (Abbildung 4.14, rechts). Abbildung

4.15 zeigt das Auftreten der „B“-Phase an PK # 30497 in einer Auftragung  $\rho(T)$  vs  $T^2$ . Der zusätzliche Streubeitrag  $\delta\rho(T)$ , bestimmt aus der Abweichung der Messwerte von einer  $\Delta\rho = a \cdot T^2$ -Anpassung, ähnelt dem bei Einsetzen der „B“-Phase in CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> beobachteten Streubeitrag [Gegenwart98].

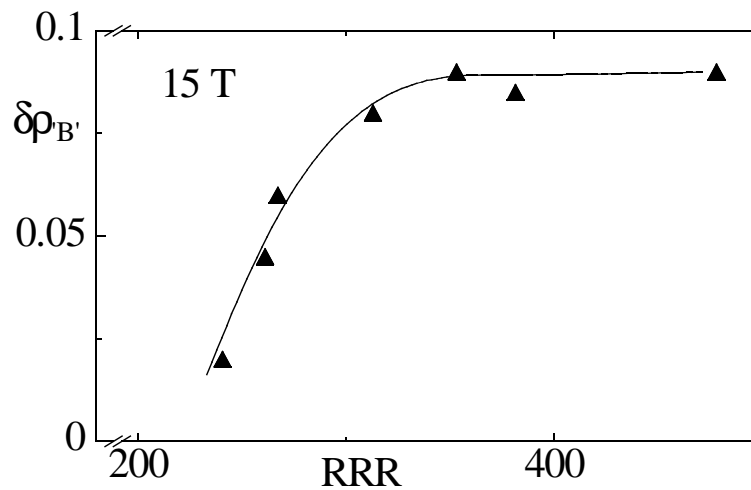


**Abbildung 4.15:** links:  $\rho$  vs  $T^2$  für  $\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2.025}\text{Ge}_{1.975}$  PK # 30497 in  $B = 15 \text{ T}$ . Durchgezogene Linie zeigt  $\Delta\rho = a \cdot T^2$ -Verhalten. Pfeile markieren obere Begrenzung  $T'$ , sowie Einsetzen des zusätzlichen Streubeitrags  $\delta\rho$  bei  $T_{B'}$ . rechts:  $\delta\rho$  vs  $T$ . Pfeile markieren Positionen für  $T_{B'}$  und  $T'$  (siehe  $B$ - $T$ -Phasendiagramm in Inset).

Die systematischen Untersuchungen an verschiedenen  $\text{Ce}_{1+x}\text{Ni}_{2+y}\text{Ge}_{2+z}$ -Polykristallen zeigen, dass die „B“-Phase nur für Proben der Serie  $\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2+x}\text{Ge}_{2-x}$  in einem kleinen Konzentrationsbereich  $0.015 \leq x \leq 0.025$  auftritt (Abbildung 4.16). Proben mit größerer Abweichung von dieser Zusammensetzung zeigen dagegen auch in hohen Magnetfeldern bis zu tiefsten Temperaturen ein FF-Verhalten. Außerdem wird das Auftreten der „B“-Phase nur in Proben hoher Qualität mit sehr hohem Restwiderstandsverhältnis  $RRR > 200$  beobachtet. Dies zeigt eine Auftragung des durch die „B“-Phase verursachten zusätzlichen Streubeitrages  $\delta\rho$  über dem Restwiderstandsverhältnis  $RRR$  (Abbildung 4.17). Allerdings ist keine genaue Aussage darüber möglich, ob für die Bildung der „B“-Phase in  $\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2+x}\text{Ge}_{2-x}$  sowohl eine Zusammensetzung mit  $0.015 \leq x \leq 0.025$  und eine hohe Probenqualität notwendig sind oder ob eine dieser beiden Bedingungen ausreichend ist. Ursache für diese Unsicherheit ist die systematische Korrelation zwischen Restwiderstand und Einwaage (vgl. Kapitel 4.2).



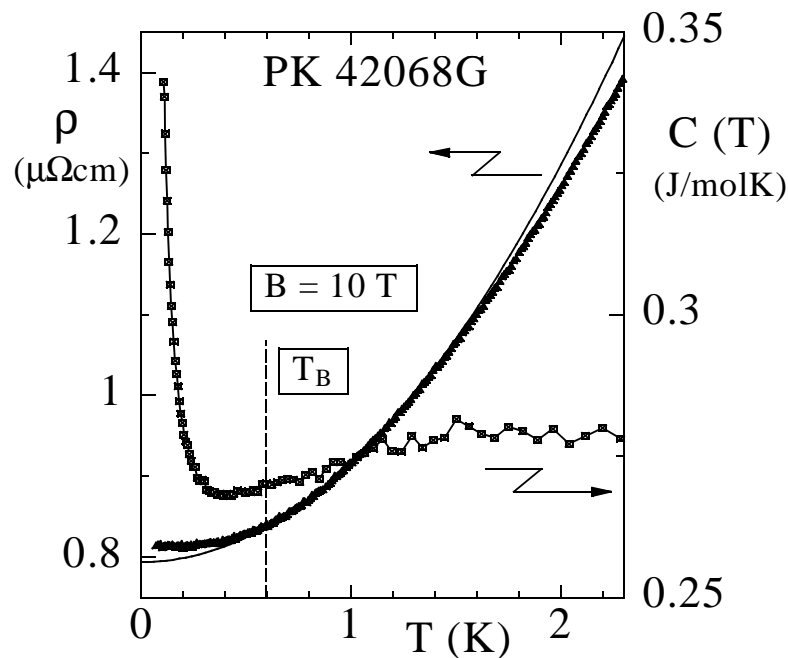
**Abbildung 4.16:** Ausschnitt des ternären Ce-Ni-Ge-Phasendiagramms in der Nähe der 1:2:2-Stöchiometrie. Offene (geschlossene) Kreise markieren die Zusammensetzung von Polykristallen, die die Ausbildung der „B“-Phase nicht zeigen (zeigen).



**Abbildung 4.17:** Durch Ausbildung der „B“-Phase verursachter Widerstandsanstieg  $\delta\rho$ , bestimmt in 15 T aus der Differenz  $\delta\rho = \rho(20 \text{ mK}) - \rho_0(B)$ , wobei  $\rho_0(B)$  aus  $\rho(T) = \rho_0(B) + a \cdot T^2$ -Anpassungen ermittelt wurde, vs Restwiderstandsverhältnis  $RRR = \rho_{300K}/\rho_0(B=0)$ . Für  $RRR \leq 200$  wird keine „B“-Phasen-Anomalie beobachtet.

Dass es sich bei der „B“-Phase mit sehr großer Wahrscheinlichkeit um eine intrinsische Probeneigenschaft von CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> handelt, zeigen die Untersuchungen an einem Einkristall, die in Kapitel 4.3.5 vorgestellt werden. Das hier beobachtete stark anisotrope Verhalten für  $B \parallel a$  und  $B \parallel c$  ist ein eindeutiger Hinweis für eine intrinsische Probeneigenschaft, da eine Fremdphase höchstens einen isotropen Streubeitrag hervorrufen würde.

Eine mögliche Erklärung für das Auftreten der „B“-Phase könnte die Bildung einer Spin-Dichte-Welle (SDW) sein. So führt zum Beispiel in Ce(Ru<sub>0.9</sub>Rh<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> die Bildung einer SDW<sup>10</sup> unterhalb von  $T_N = 4.8$  K zu einem 30 %-igen Widerstandsanstieg [Miyako96, 97]. Dieser wird nur für  $j \parallel c$  beobachtet, bei  $j \parallel a$  wird dagegen keine Anomalie gefunden. Der Anstieg für  $j \parallel c$  wird durch eine Abnahme der Ladungsträgerkonzentration verursacht, die durch die Bildung einer Energielücke an der Fermi-Kante hervorgerufen wird. Auch die Bildung der „A“- und „B“-Phase in CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> wird mit der Bildung einer SDW erklärt. In CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> wird dabei jeweils anisotropes Verhalten, abhängig von der Stromorientierung, gefunden. In CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> ist das Auftreten von „A“- und „B“-Phase mit dem Auftreten eines thermodynamischen Phasenüberganges in Messungen der spezifischen Wärme verbunden. Dagegen ergibt eine erste Messung der spezifischen Wärme an einer CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Probe, die im elektrischen Widerstand die „B“-Phase zeigt, keinen eindeutigen Hinweis auf einen Phasenübergang (Abbildung 4.18) [Cichorek01]. Allerdings hängt die Größe der in der spezifischen Wärme zu erwartenden Anomalie von der Größe der ordnenden Momente ab, über die zur Zeit noch keine Aussagen möglich sind.



**Abbildung 4.18:** Elektrischer Widerstand  $\rho(T)$  und spezifische Wärme  $C(T)$  [Cichorek01] von  $\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2.015}\text{Ge}_{1.985}$  PK 42068 G im Magnetfeld 10 T. Durchgezogene Linie zeigt  $T^2$ -Anpassung. Gestrichelte Linie zeigt  $T_B$ , bestimmt aus dem „Onset“ des zusätzlichen Widerstandsbeitrags.

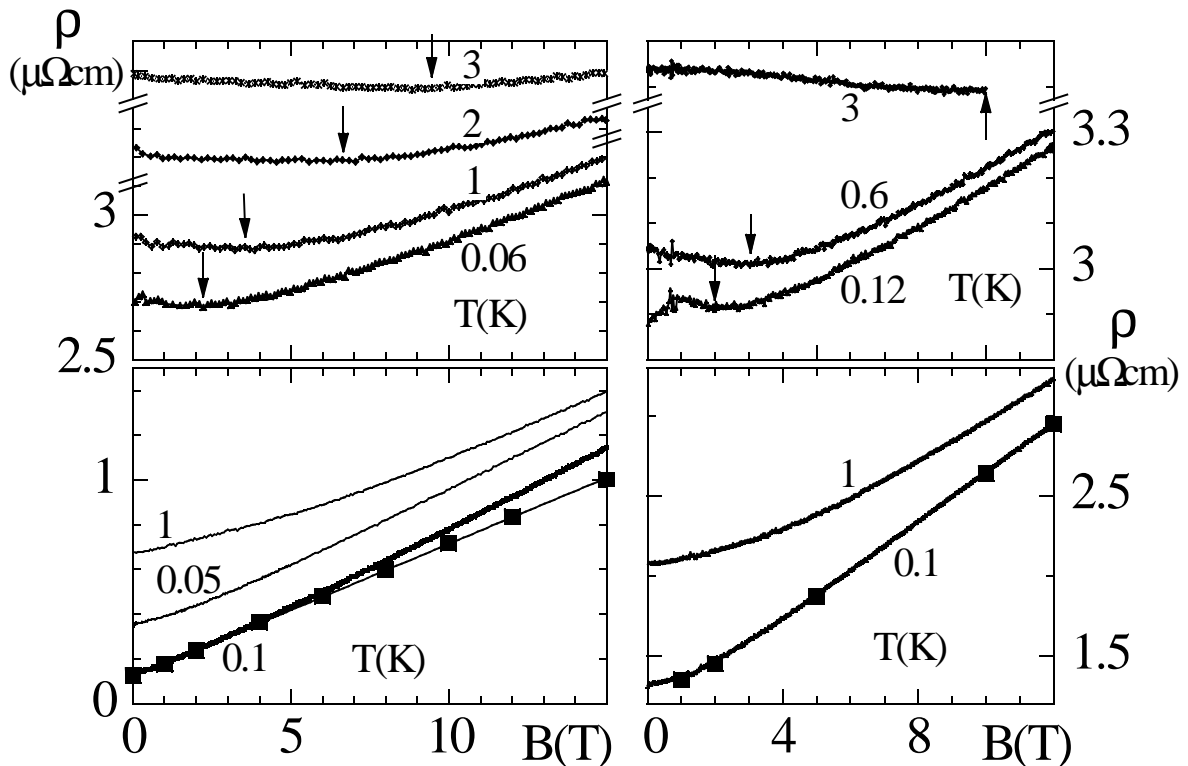
<sup>10</sup> Der Propagationsvektor verläuft hier entlang der c-Achse.

Im Folgenden wird der sogenannte Fermi-Flächen-Durchbruch („magnetic breakdown“) als weitere mögliche Ursache der „B“-Phase diskutiert. Ein solcher Effekt wurde erstmals von Priestley 1963 durch die Existenz einer sehr hohen Frequenz im de Haas-van Alphen-Spektrum von Magnesium beobachtet [Priestley63, Shoenberg84]. Hierbei können die Elektronen in einem ausreichend großen Magnetfeld von einem Orbit auf einem Teil der Fermi-Fläche durch eine kleine Energielücke auf einen Orbit auf einem anderen Teil der Fermi-Fläche tunneln [Shoenberg84, Pippard89]. Dies bedeutet dabei auch ein Zusammenbrechen des Konzeptes von eindeutig definierten halb-klassischen Bahnen auf der Fermi-Fläche. Nach [Shoenberg84] hat das auch Auswirkungen auf den beobachteten Magnetwiderstand zur Folge, wobei jedoch eine einfache Berechnung des daraus resultierenden Magnetwiderstandes nicht möglich ist. Nach [Pippard89] kann mit dem Auftreten eines Fermi-Flächen-Durchbruches ein zusätzlicher, linearer Beitrag zum Magnetwiderstand verbunden sein, was bei allen im Magnetwiderstand untersuchten Proben mit „B“-Phase näherungsweise der Fall ist (Abbildungen 4.14, 4.19 und 4.23). Dies unterstützt die Vermutung eines Fermi-Flächen-Durchbruches. Zur Klärung, ob es sich bei der „B“-Phase wirklich um einen durch einen Fermi-Flächen-Durchbruch hervorgerufenen Effekt handelt, können Messungen des de Haas-van Alphen-Effektes beitragen. Diese Messungen sollten beim Auftreten der „B“-Phase eine zusätzliche, größere Oszillationsfrequenz auflösen können. Bisher sind noch keine Messungen des de Haas-van Alphen-Effektes an  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  bekannt, lediglich Untersuchungen des häufig für  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  als Referenzsystem verwendeten  $\text{LaNi}_2\text{Ge}_2$  sind in [Maezawa99] veröffentlicht.



### 4.3.4 Isothermer Magnetwiderstand

Eine Analyse des isothermen Magnetwiderstands zeigt deutliche Unterschiede zwischen Untersuchungen an verschiedenen Proben. Während einige Proben selbst bei tiefsten Temperaturen anomales Verhalten  $\delta\rho/\delta B < 0$  für kleine Felder aufweisen und der für Fermi-Flüssigkeiten erwartete positive Magnetwiderstand erst in höheren Feldern auftritt, ist für andere Proben der Magnetwiderstand im gesamten untersuchten Feldbereich positiv und fast linear.



**Abbildung 4.19:** Isothermer Magnetwiderstand  $\rho$  vs  $B$  für verschiedenen  $\text{Ce}_{1+x}\text{Ni}_{2+y}\text{Ge}_{2+z}$ -Polykristalle **oben:** Proben mit hohem Restwiderstand (links: PK # 29015 [Gegenwart98], rechts: PK # 42109 G) zeigen in kleinen Feldern ein anomales Verhalten  $\delta\rho/\delta B < 0$ . Pfeile markieren Minima in  $\rho(T)$ . **unten:** Proben mit niedrigem Restwiderstand zeigen über den gesamten Feldbereich  $\delta\rho/\delta B > 0$  (links: PK # 42077 G.1 für 0.1 K sowie PK # 30166 für 0.05 K und 1 K [Gegenwart98], rechts: PK # 30517). Den zusätzlichen Widerstandsbeitrag  $\delta\rho$  der „B“-Phase demonstriert der Vergleich mit den aus  $\Delta\rho \sim T^2$ -Anpassungen gewonnenen Werten von  $\rho_0$  (■).

Der Magnetwiderstand von Proben mit niedrigerem Restwiderstand zeigt in  $T \approx 0.1$  K für  $B \leq 2$  T ein Verhalten gemäß  $\Delta\rho \sim B^\kappa$  mit  $\kappa \approx 1.5$ . Für Felder  $B \geq 2$  T ergibt sich dann ein fast lineares Verhalten mit Exponenten  $\kappa \approx 1$ . Mit zunehmender Temperatur steigt auch das maximale Feld, bis zu dem  $\Delta\rho \sim B^{1.5}$ -Verhalten beobachtet wird, an.

Proben mit höherem Restwiderstand zeigen bei  $T \approx 0.1$  K und  $B \leq 2$  T ein anomales Verhalten des Magnetwiderstandes mit  $\delta\rho/\delta B < 0$ . Dieser durchläuft bei  $B \approx 2$  T ein Minimum und zeigt dann für  $B \geq 2$  T den für FF erwarteten positiven Magnetwiderstand  $\delta\rho/\delta B > 0$ . Mit zunehmender Temperatur steigt auch das Feld, bis zu dem  $\delta\rho/\delta B < 0$  beobachtet wird. So wird

in  $T = 3$  K das  $\delta\rho/\delta B < 0$ -Verhalten bis zu  $B \approx 10$  T gefunden.

Um die Unterschiede im Magnetwiderstand zwischen den verschiedenen untersuchten Proben zumindest qualitativ zu erklären, muss berücksichtigt werden, dass für den beobachteten Magnetwiderstand mehrere unterschiedliche Beiträge verantwortlich sind. Der daraus resultierende gesamte Magnetwiderstand wird dabei entscheidend von der Größe der einzelnen Beiträge beeinflusst.

In den Proben mit höheren Restwiderständen scheinen hier im wesentlichen zwei Beiträge von Bedeutung zu sein. Bei allen untersuchten Proben kann bei höheren Feldern ein näherungsweise linearer Beitrag beobachtet werden. Nach [Pippard89] gibt es unterschiedliche Mechanismen, die einen solchen linearen Beitrag verursachen können, wobei auch mehrere dieser Mechanismen gleichzeitig zum Magnetwiderstand beitragen können. Dies sind der schon für das Auftreten der „B“-Phase als mögliche Ursache diskutierte Fermi-Flächen-Durchbruch („magnetic breakdown“), sehr kleine gasförmige Einschlüsse innerhalb der Probe, Inhomogenitäten, welche die Stromrichtung innerhalb der Probe lokal verändern können, sowie Kleinwinkelstreuung der Quasiteilchen, welche bei tiefen Temperaturen meist durch thermische Anregungen des Gitters hervorgerufen wird. Als weitere mögliche Ursache für das Auftreten eines linearen Magnetwiderstandes wird in [Pippard89] darauf verwiesen, dass Mahan et al. [Mahan84] in einer sehr detaillierten Analyse zu dem Schluss kommen, dass „many-body-effects“ in hohen Feldern zu einer Veränderung der Streuprozesse und damit zu einem linearen Magnetwiderstand führen können. Für gewöhnliche Metalle wird dieser Effekt in [Pippard89] weitgehend ausgeschlossen, jedoch für den Magnetwiderstand von SF-Systemen als möglicherweise relevanter Effekt angenommen. Der in  $\text{CeCu}_6$  unterhalb von 0.1 K beobachtete lineare Magnetwiderstand wird als Signatur des kohärenten FF-Zustands angesehen [Coleridge87]. Neben dem linearen Beitrag ist außerdem ein Beitrag zu berücksichtigen, welcher durch die Unterdrückung der magnetischen Fluktuationen im Feld entsteht. Dieser Beitrag ist durch die mit steigendem Feld abnehmende Streuung der Quasiteilchen negativ und nur für kleinere Magnetfelder von Bedeutung. Ein solches Verhalten wird in einer Reihe von SF-Systemen, die sich in der Nähe eines Quantenkritischen Punktes befinden, beobachtet. Dies sind unter anderem  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  (siehe Kapitel 7),  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  [Gegenwart98] und  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$  [Löhneysen94].

Nach A. Rosch ist für sehr saubere Proben ein weiterer Beitrag zum Magnetwiderstand von Bedeutung [Rosch99]. Im Magnetfeld werden die Quasiteilchen, durch die Lorentz-Kraft getrieben, um die Fermi-Fläche zirkulieren. Dies führt zu einer Verschmierung der Quasiteilchen-Verteilung über die Fermi-Fläche, analog zum Einfluss von Unordnungsstreuung. Der zuerst von Hlubina und Rice [Hlubina95] diskutierte Mechanismus, bei dem wie bei einer elektrischen Parallelschaltung die Streubeiträge der „heißen“ Anteile der Fermi-Fläche durch normale Streuprozesse kurzgeschlossen werden und der elektrische Widerstand abgesenkt wird, wird daher gleichermaßen mit wachsendem Magnetfeld bzw. wachsender Unordnungsstreuung reduziert. Dies führt bei sauberen Proben zu einem zusätzlichen positiven Magnet-

widerstandsbeitrag für kleine Magnetfelder. Die Addition dieser drei Beiträge kann nun zumindest qualitativ den in diesen Proben beobachteten Verlauf des Magnetwiderstandes erklären.

Eine quantitative Analyse des isothermen Magnetwiderstandes ist ohne genaue Kenntnis der Fermi-Fläche nicht möglich, da deren Struktur einen grundlegenden Einfluss auf den Verlauf des Magnetwiderstandes hat. Andererseits ist jedoch Aufgrund der Analyse der Messungen des isothermen Magnetwiderstandes kein einfacher Rückschluss auf die Struktur der Fermi-Fläche möglich, hierzu sind andere Untersuchungen notwendig.

Außerdem muss berücksichtigt werden, dass, abhängig von der genauen Struktur der Fermi-Fläche, häufig erhebliche Unterschiede im Magnetwiderstand zwischen verschiedenen Orientierungen zu erwarten sind. Da es sich bei den hier untersuchten Proben um Polykristalle handelt, sind damit vermutlich auch noch Beiträge unterschiedlicher Orientierungen am gesamten Magnetwiderstand beteiligt. Aufgrund der Kristallstruktur von CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> ist hier anzunehmen, dass der durch  $B \parallel c$  verursachte Beitrag einen größeren Einfluss hat als der durch  $B \parallel a$  verursachte Beitrag. Dies zeigt auch ein Vergleich mit den Untersuchungen am Einkristall (Abbildung 4.23). Der für Polykristalle beobachtete Magnetwiderstand gleicht dem am Einkristall für  $B \parallel c$  beobachteten Verhalten. Die Untersuchungen am Einkristall zeigen aber auch, dass im Vergleich zu anderen Systemen (z.B. YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, Kapitel 7) nur relativ geringe Unterschiede im Magnetwiderstand von CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> bestehen und somit der Beitrag von verschiedenen Orientierungen zum Magnetwiderstand der Polykristalle von eher untergeordneter Bedeutung ist.

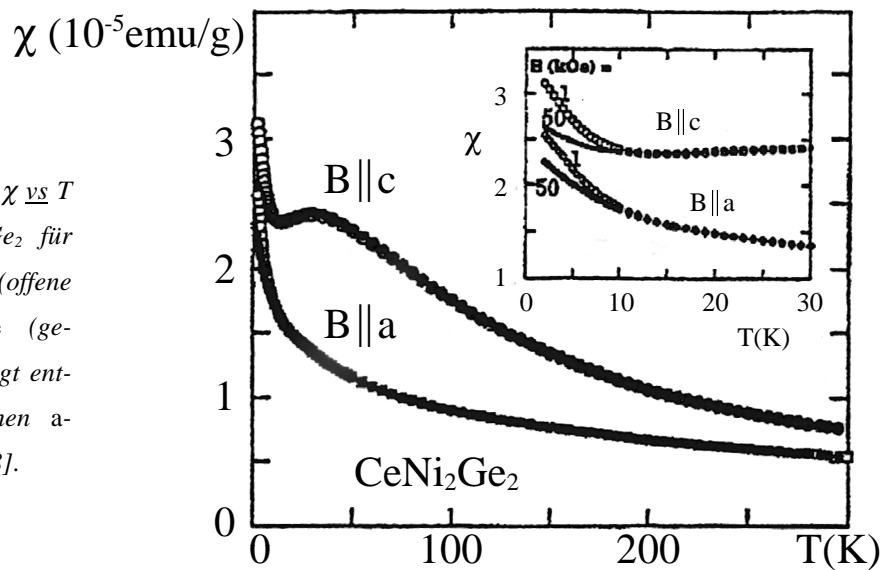
### 4.3.5 Untersuchungen am Einkristall $\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2.02}\text{Ge}_{1.98}$

Die systematischen Untersuchungen der Polykristalle zeigen die besten Restwiderstandsverhältnisse für Proben mit der Einwaage  $\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2.02}\text{Ge}_{1.98}$ . Daher wurde zur Herstellung eines hochwertigen Einkristalls genau diese Einwaage gewählt. Die Analyse von Einkristallen bietet die Möglichkeit, Anisotropien für verschiedene Strom- und Feldorientierungen zu untersuchen. Am Einkristall wurden deshalb alle Messungen sowohl für  $B \parallel a$  als auch für  $B \parallel c$  durchgeführt, wobei immer  $j \parallel a$  und  $B \perp j$  gewählt wurde. Im Gegensatz zu Messungen mit  $B \parallel j^{11}$  haben damit Effekte, welche durch die auf die Leitungselektronen wirkende Lorentzkraft hervorgerufen werden, bei beiden untersuchten Feldorientierungen ähnliche Auswirkungen und erlauben somit einen besseren Vergleich der Messungen.

Untersuchungen der magnetischen Suszeptibilität an  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  Einkristallen zeigen ein ausgeprägt anisotropes Verhalten [Sato98, Fukuhara95, Saha00]. Für  $B \parallel c$  tritt im Bereich der Kondo-Temperatur  $T_K^* \approx 30$  K ein Maximum auf, während für  $B \parallel a$  ein Curie-Weiß-artiges Verhalten auftritt. Im Temperaturbereich  $T \leq 10$  K wird schließlich mit  $\frac{\chi_{B \parallel c}}{\chi_{B \parallel a}} \approx 1.25$  (für  $T \approx 2$  K) nur noch eine relativ schwache Anisotropie beobachtet (Abbildung 4.20).

Abbildung 4.20:

Magnetische Suszeptibilität  $\chi$  vs  $T$  von einkristallinem  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  für Magnetfelder  $B = 1$  kOe (offene Symbole) und  $B = 50$  kOe (geschlossene Symbole), angelegt entlang der kristallographischen  $a$ - und  $c$ -Richtung (aus [Sato98]).

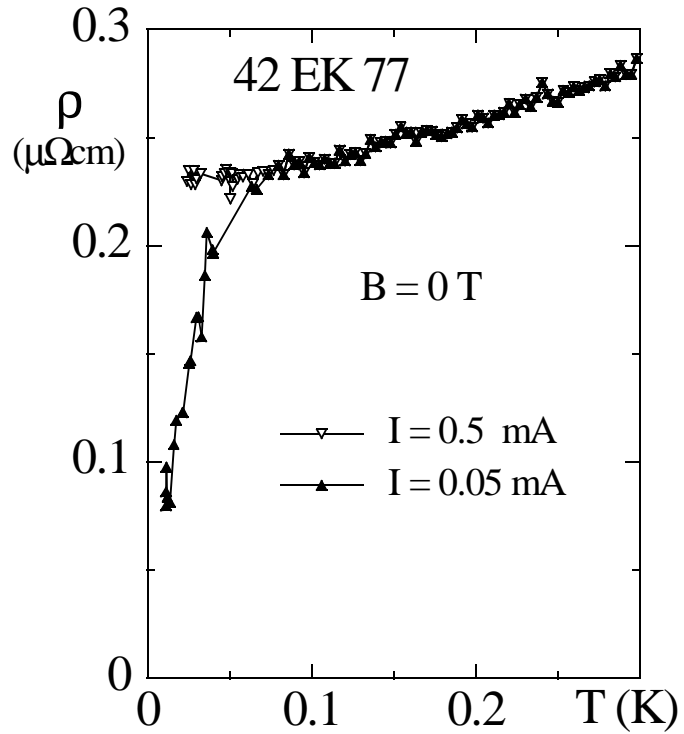


Im Folgenden wird gezeigt, dass für den Einkristall # 42 EK 77 die bei Polykristallen der gleichen Zusammensetzung beobachtete Supraleitung in  $B = 0$  sowie die „B“-Phasen-Anomalie in hohen Magnetfeldern auftritt. Die hohe Qualität des Einkristalls äußert sich in einem sehr niedrigen Restwiderstand von  $\rho_0 \approx 0.23 \mu\Omega\text{cm}$  und dem damit verbundenen hohen Restwiderstandsverhältnis von  $RRR = 261$ . Ein Vergleich mit Literaturwerten [Fukuhara95, Braithwaite00, Grosche98] zeigt, dass der Einkristall einer der besten bisher untersuchten  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$ -Einkristalle ist. Im Folgenden sollen die für verschiedene Feldorientierungen erhaltenen Ergebnisse im Einzelnen vorgestellt werden.

<sup>11</sup> Diese sind bei der gewählten Stromrichtung natürlich nur für  $B \parallel a$  möglich.

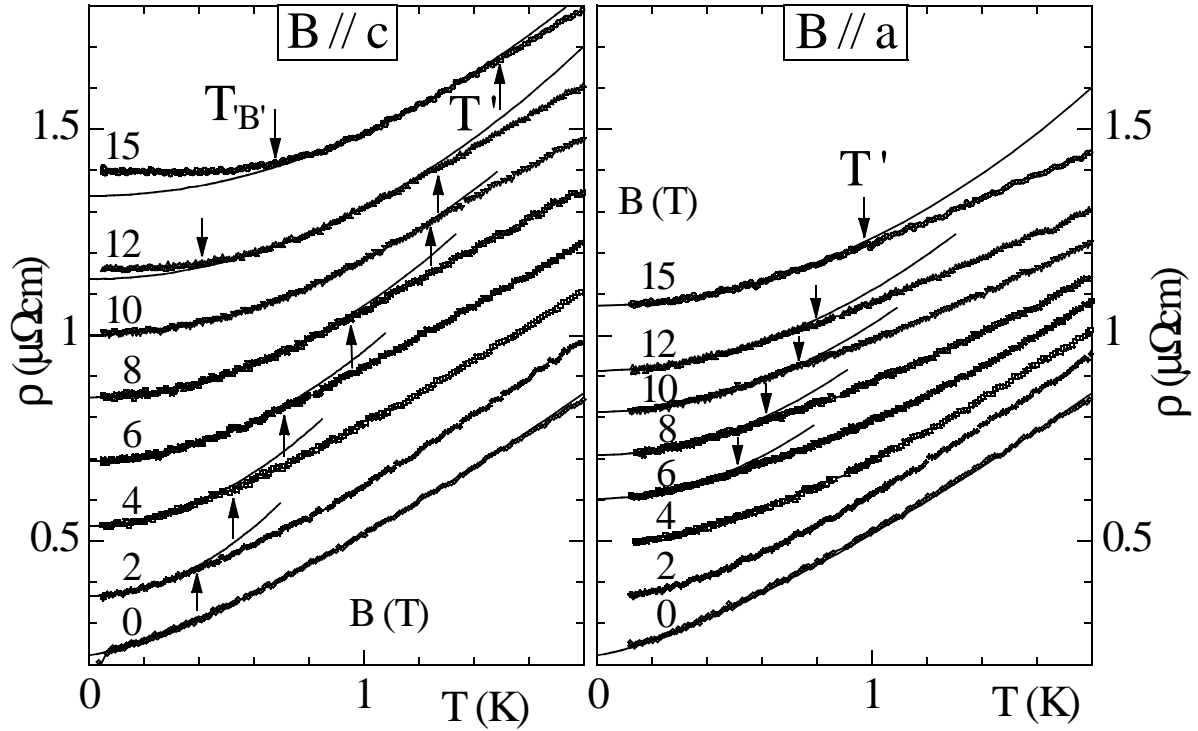
Abbildung 4.21:

$\rho$  vs  $T$  für  $\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2.02}\text{Ge}_{1.98}$  # 42 EK 77  
in  $B = 0$  für Messströme  $I = 0.5$  mA ( $\nabla$ )  
sowie  $I = 0.05$  mA ( $\blacktriangle$ ).



In  $B = 0$  zeigt der Einkristall für  $T < 0.1$  K einen unvollständigen (etwa 60 %) supraleitenden Phasenübergang (Abbildung 4.21). Dieser wird schon bei Verwendung eines 10-fach höheren Messstroms von  $I = 0.5$  mA vollständig unterdrückt (siehe dazu auch Kapitel 4.4.1). In Messungen des isothermen Magnetwiderstandes bei  $T = 15$  mK (ohne Abbildung) konnte keine Anisotropie für den supraleitenden Phasenübergang aufgelöst werden.

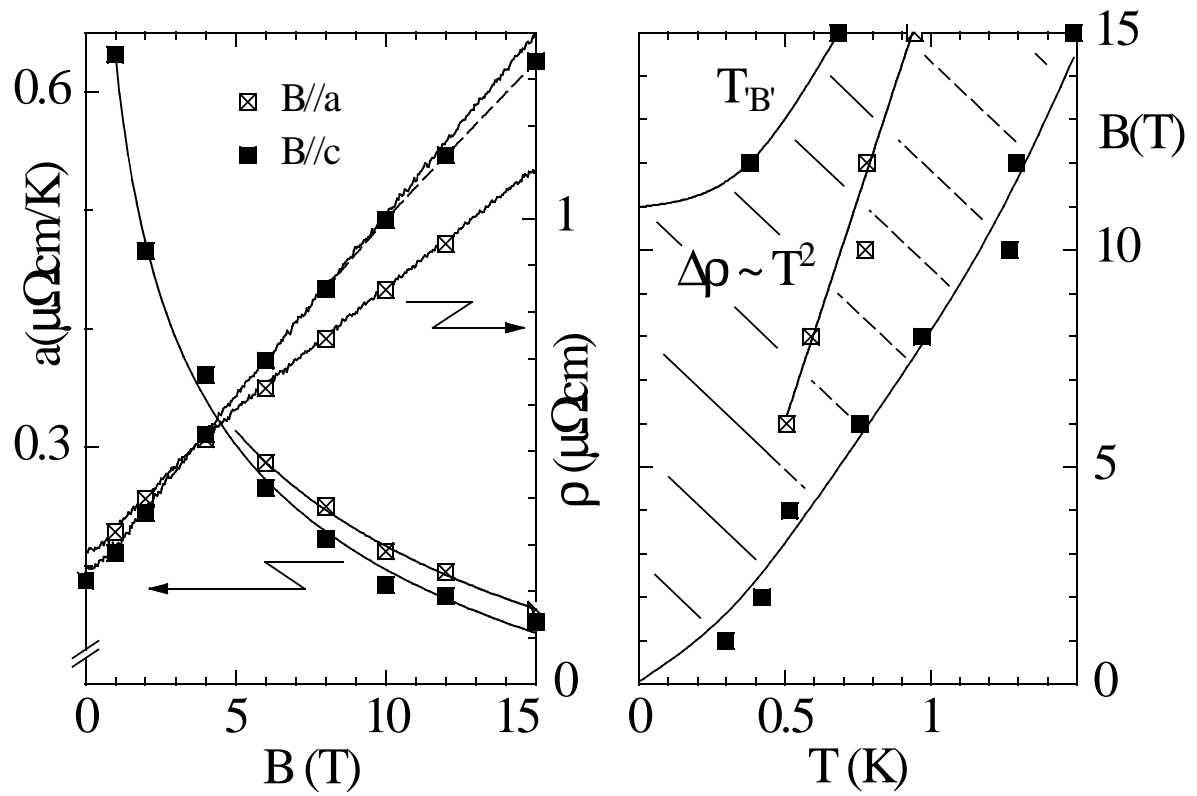
In Magnetfeldern  $B \leq 15$  T beobachtet man mit steigendem Magnetfeld die Entwicklung eines FF-Verhaltens mit  $\Delta\rho = a \cdot T^2$ . Dabei zeigt sich zwischen den beiden Orientierungen ein stark anisotropes Verhalten. Während für  $B \parallel a$  keine „B“-Phase aufzulösen ist und auch im höchsten untersuchten Magnetfeld von  $B = 15$  T ein  $\Delta\rho = a \cdot T^2$ -Verhalten bis zur tiefsten untersuchten Temperatur angepasst werden kann, ist für  $B \parallel c$  und  $B \geq 12$  T der zusätzliche Widerstandsbeitrag der „B“-Phase deutlich zu beobachten (Abbildung 4.22). Auch in isothermen Magnetwiderstandsmessungen wird deutlich, dass die „B“-Phase nur für  $B \parallel c$  auftritt. Während für  $B \parallel a$  die aus einer  $\Delta\rho = a \cdot T^2$ -Anpassung extrapolierten Werte von  $\rho_0(B)$  im gesamten untersuchten Feldbereich mit den bei  $T = 0.1$  K gemessenen Daten übereinstimmen, zeigen die Untersuchungen für  $B \parallel c$  in  $B \geq 12$  T wieder das Auftreten des zusätzlichen Beitrags  $\delta\rho$  der „B“-Phase (Abbildung 4.22). Dieses anisotrope Verhalten der „B“-Phase ist ein eindeutiger Hinweis dafür, dass es sich hierbei um eine intrinsische Eigenschaft von  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  handelt. Ein von einer Fremdphase verursachter zusätzlicher Streubeitrag sollte dagegen unabhängig von der Kristallrichtung sein. Auch der Absolutwert von  $\rho_0(B)$  ist abhängig von der gewählten Orientierung. Die Anisotropie ist dabei mit  $\frac{\rho_{B\parallel c}}{\rho_{B\parallel a}} \approx 1.2$  (in  $B = 10$  T) vergleichbar mit der von [Sato98] in der magnetischen Suszeptibilität beobachteten Anisotropie.



**Abbildung 4.22:**  $\rho$  vs  $T$  von  $\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2.02}\text{Ge}_{1.98}$  # 42 EK 77 für  $B \parallel c$  (links) und  $B \parallel a$  (rechts), jeweils für  $j \parallel a$ . Die „B“-Phase kann nur für  $B \parallel c$  in  $B \geq 12$  T aufgelöst werden. Pfeile markieren das Einsetzen der „B“-Phase bzw. den Gültigkeitsbereich einer  $\Delta\rho = a \cdot T^2$ -Anpassung (durchgezogene Linien).

Der  $a(B)$ -Koeffizient aus  $\Delta\rho = a(B) \cdot T^2$ -Anpassungen zeigt die schon bei den Polykristallen beobachtete Divergenz für  $B \rightarrow 0$  (Abbildung 4.23, links). Auch in  $a(B)$  wird eine Anisotropie beobachtet (für 10 T ist  $a_{B \parallel c} / a_{B \parallel a} = 0.868$ ).

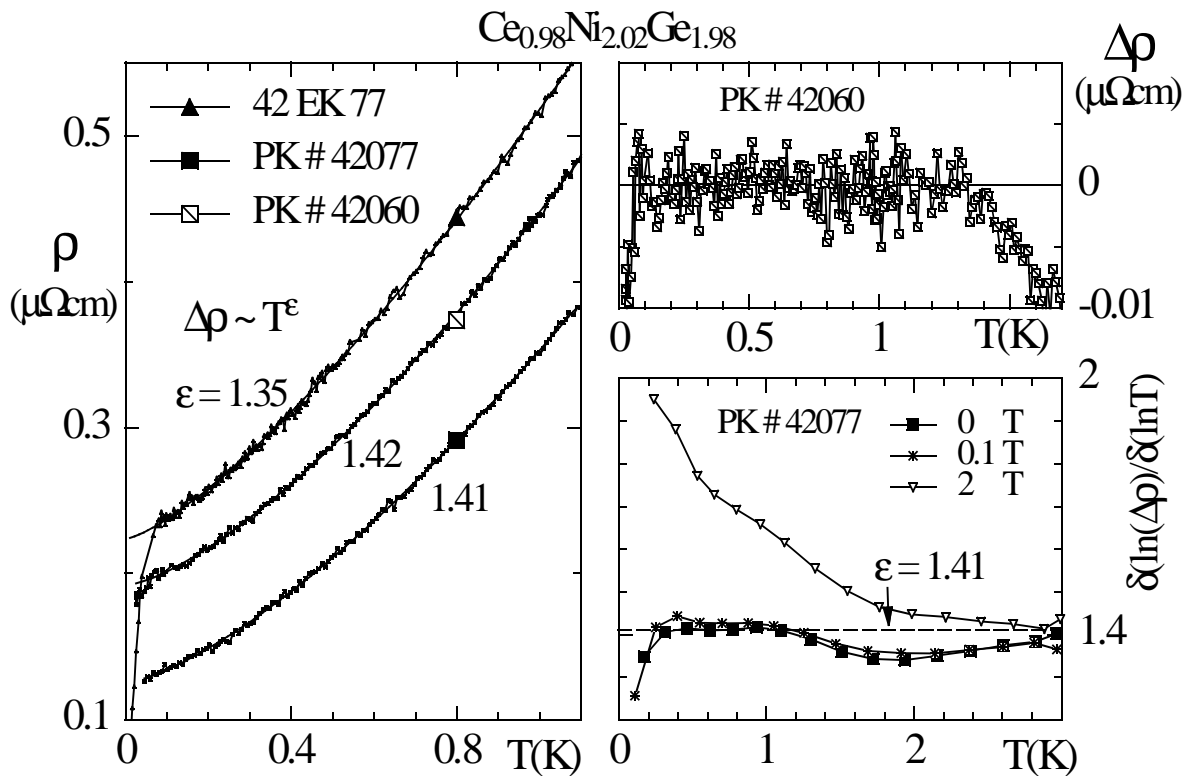
Im rechten Teilbild von Abbildung 4.23 ist das aus den Widerstandsexperimenten am Einkristall  $\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2.02}\text{Ge}_{1.98}$  # 42 EK 77 beobachtete Verhalten in einem  $B$ - $T$ -Phasendiagramm zusammengefasst.



**Abbildung 4.23 links:** Isotherme Feldläufe  $\rho(B)$  vs  $B$  für  $B \parallel a$  ( $\square$ ) und  $B \parallel c$  ( $\blacksquare$ ), aufgenommen in  $T = 0.1$  K (rechte Achse), sowie  $a(B)$ -Koeffizient vs  $B$  aus  $\rho(T, B) - \rho_0(B) = a(B) \cdot T^2$ -Anpassungen (linke Achse). Den zusätzlichen Widerstandsbeitrag  $\delta\rho$  der „B“-Phase zeigt der Vergleich der Daten bei 0.1 K (Linie) mit den  $\rho_0(B)$ -Werten ( $\blacksquare$ ). **rechts:**  $B$ - $T$ -Phasendiagramm für  $\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2.02}\text{Ge}_{1.98}$  42 EK 77.

### 4.3.6 Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Verhalten

Alle im elektrischen Widerstand untersuchten  $\text{Ce}_{1+x}\text{Ni}_{2+y}\text{Ge}_{2+z}$ -Proben zeigen im Nullfeld ein NFF-Verhalten  $\Delta\rho \sim T^\varepsilon$  mit  $\varepsilon < 1.7$  für  $T < 1.5$  K bis zu tiefsten Temperaturen. Proben mit Supraleitung bzw. „A“-Phase zeigen das NFF-Verhalten für  $T_c \leq T < 1.5$  K bzw.  $T_A \leq T < 1.5$  K. Auffällig ist die gute Reproduzierbarkeit des Exponenten  $\varepsilon$ . Dies ist in Abbildung 4.24 anhand von drei Proben der Einwaage  $\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2.02}\text{Ge}_{1.98}$  dargestellt. Die größte Abweichung der angepassten Exponenten vom Mittelwert  $\varepsilon \approx 1.393$  beträgt nur  $\Delta\varepsilon \approx 0.043$ . Eine Auftragung der Abweichung der Messkurve vom angepassten Potenzgesetz über der Temperatur zeigt, dass der Exponent über den gesamten Temperaturbereich bis zur tiefsten untersuchten Temperatur konstant bleibt (Abbildung 4.24, rechts oben). Hier wird nur eine statistische Streuung der Werte beobachtet. Auch eine Analyse der logarithmischen Ableitung  $\delta \ln \Delta\rho / \delta \ln T = \varepsilon(T)$  zeigt einen temperaturunabhängigen Exponenten  $\varepsilon(T)$  an (siehe Abbildung 4.24, rechts unten). Im Gegensatz zu den hier vorgestellten Ergebnissen wurde von [Koerner00] für eine polykristalline Probe stöchiometrischer Einwaage für  $T < 0.25$  K ein FF-Verhalten  $\Delta\rho \sim T^2$  dokumentiert. Allerdings sind die in [Koerner00] vorgestellten Messungen nur an einer einzigen Probe durchgeführt worden. Wie später gezeigt, wurde auch an einer der insgesamt 37 im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben ein FF-Verhalten in  $B = 0$  bis zu tiefsten Temperaturen gefunden, dessen genaue Ursache nicht geklärt ist.



**Abbildung 4.24** links:  $\rho(T)$  vs  $T$  sowie  $\Delta\rho \sim T^\varepsilon$ -Anpassungen (durchgezogene Linie) für  $\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2.02}\text{Ge}_{1.98}$  # 42 EK 077, PK # 42060 und PK # 42077. rechts oben: Abweichung von  $\Delta\rho \sim T^\varepsilon$ -Anpassung für PK # 42060. rechts unten: Exponent  $\varepsilon(T) = \delta \ln \Delta\rho / \delta \ln T$  für PK # 42077 in 0 T, 0.1 T und 2 T.



Für Proben der Serie Ce<sub>0.98</sub>Ni<sub>2+x</sub>Ge<sub>2-x</sub> zeigt der in Abbildung 4.25 (links) dargestellte Verlauf von  $\varepsilon$  vs  $RRR$  für Proben mit  $RRR < 100$  einen deutlichen Anstieg des Exponenten. Dagegen haben alle Proben mit  $RRR > 100$  einen nahezu konstanten Exponenten  $\varepsilon \approx 1.4$ . Dies gilt sowohl für in Darmstadt als auch für in Dresden hergestellte Proben. Wie schon für die Gitterkonstanten, den Restwiderstand und das Auftreten von Supraleitung bzw. „A“- oder „B“-Phase beobachtet, tritt auch für den Exponenten  $\varepsilon$  eine gute Reproduzierbarkeit und systematische Korrelation mit der Zusammensetzung der Polykristalle auf.

Wie in Kapitel 3 diskutiert, kann eine Abhängigkeit des beobachteten Widerstandsexponenten  $\varepsilon$  vom Restwiderstandsverhältnis am QKP im Rahmen der Rosch-Theorie [Rosch99, 00] hergeleitet werden. Allerdings wird nach [Rosch99, 00] eine kontinuierliche Abnahme von  $\varepsilon$  mit wachsendem  $RRR$  vorhergesagt, im Widerspruch zu der beobachteten Sättigung nahe 1.4 für Proben mit  $RRR \geq 200$ . Allerdings ist beim Vergleich mit den theoretischen Vorhersagen zu berücksichtigen, dass die theoretischen Berechnungen nur für Systeme mit jeweils festem Abstand zum QKP bei variierender Probenqualität durchgeführt wurden. Durch die unterschiedliche Einwaage der einzelnen Polykristalle weist jedoch vermutlich jede einzelne Probe einen anderen Abstand zum QKP auf. Deshalb müssten für eine theoretische Beschreibung der hier gezeigten Ergebnisse Berechnungen durchgeführt werden, in denen sowohl der Abstand zum QKP als auch die Probenqualität variieren.

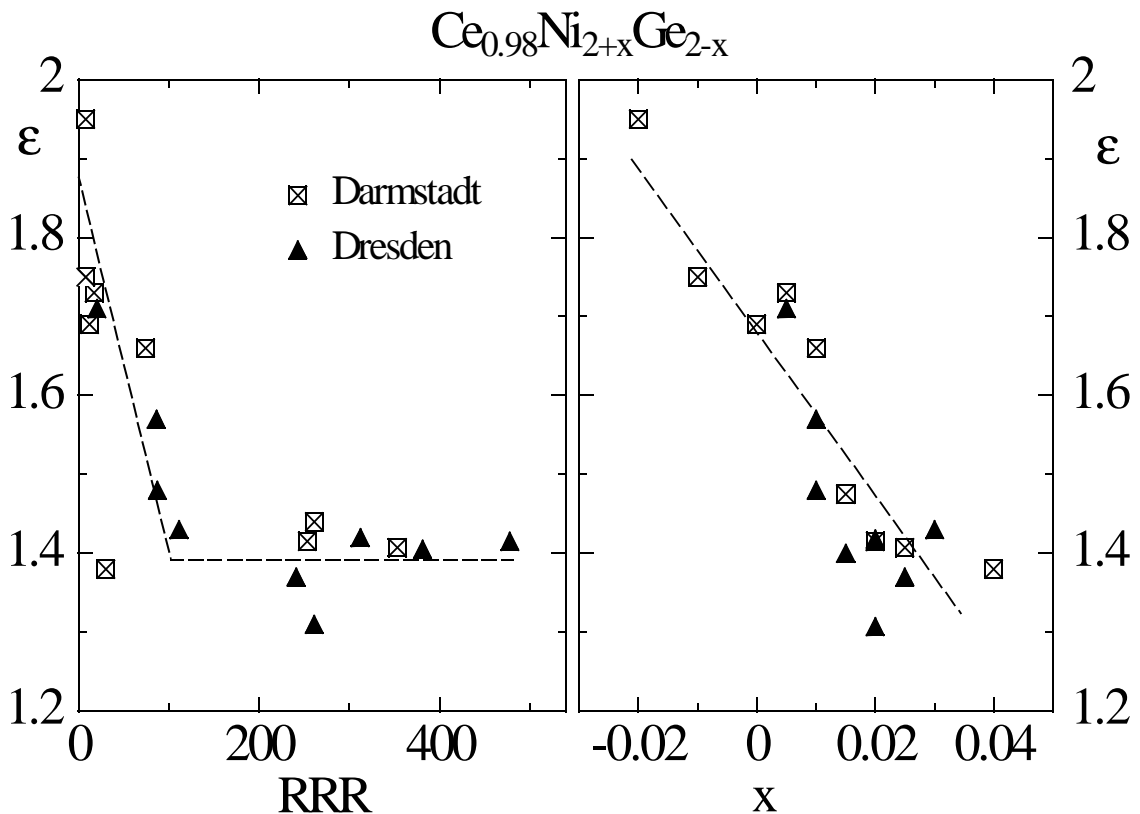
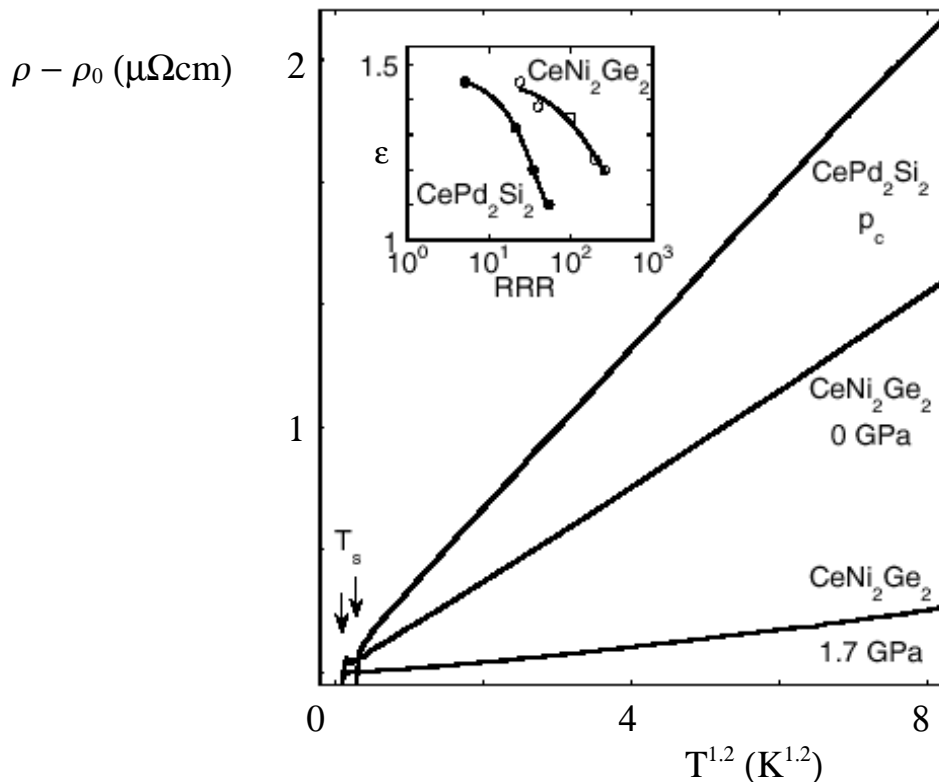


Abbildung 4.25: Aus  $\Delta\rho = a \cdot T^\varepsilon$ -Anpassungen der Serie Ce<sub>0.98</sub>Ni<sub>2+x</sub>Ge<sub>2-x</sub> bestimmte Werte des Exponenten  $\varepsilon$ . links:  $\varepsilon$  vs  $RRR$ . rechts:  $\varepsilon$  vs  $x$ .

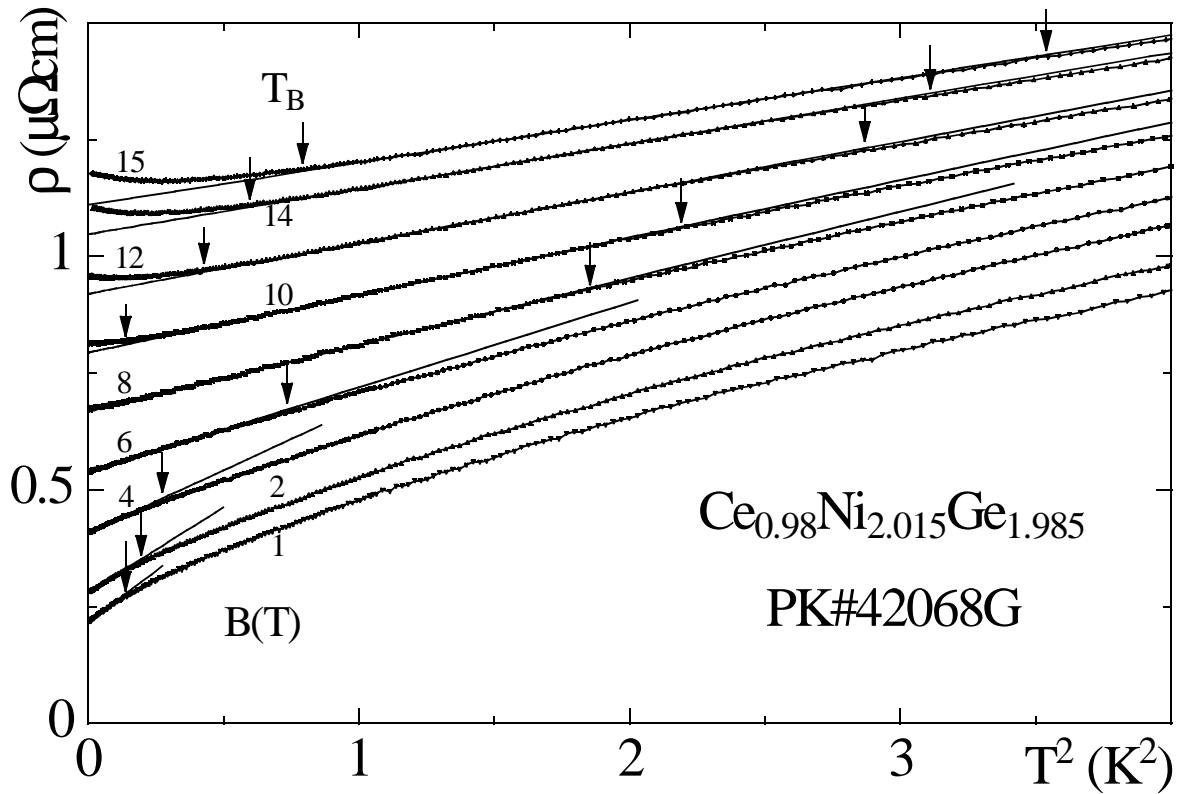
Wie in Abbildung 4.25 (rechts) gezeigt, besteht auch eine eindeutige Korrelation zwischen dem Nickel-Anteil  $x$  und dem Exponenten  $\varepsilon$ . Man erkennt eine Abnahme des Exponenten mit steigendem Nickel-Anteil. Deren Ursache könnte mit der zuvor diskutierten  $\varepsilon$  vs  $RRR$  Abhängigkeit in Verbindung stehen. Ein Zusammenhang mit der beobachteten Variation der Gitterparameter ist ebenfalls möglich.

Eine  $\varepsilon$  vs  $\rho_0$ -Abhängigkeit wurde auch von [Grosche00] für  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  beobachtet (siehe Abbildung 4.26). Im Gegensatz zu der im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Sättigung des Exponenten  $\varepsilon$  für  $RRR \geq 200$  fanden Grosche et al. eine kontinuierliche Abnahme  $\varepsilon \rightarrow 1$  für  $RRR \rightarrow \infty$  im Einklang mit den Vorhersagen von Rosch. Allerdings wurden hier sehr viel weniger Proben untersucht und die Anpassungen zur Bestimmung des Exponenten wurden bei höheren Temperaturen im Bereich von  $0.4 \text{ K} < T < 4 \text{ K}$  vorgenommen. Da  $\varepsilon = 1$  nach der Spinfluktuationstheorie für zweidimensionale afm kritische Spinfluktuationen vorhergesagt wird (wie beispielsweise in  $\text{CeCu}_{5.9}\text{Au}_{0.1}$  beobachtet), führen Grosche et al. die Beobachtungen auf stark anisotrope nahezu zweidimensionale kritische Spinfluktuationen zurück. Allerdings ist hier der Zusammenhang zwischen Exponenten und Restwiderstand nicht unmittelbar einsichtig.



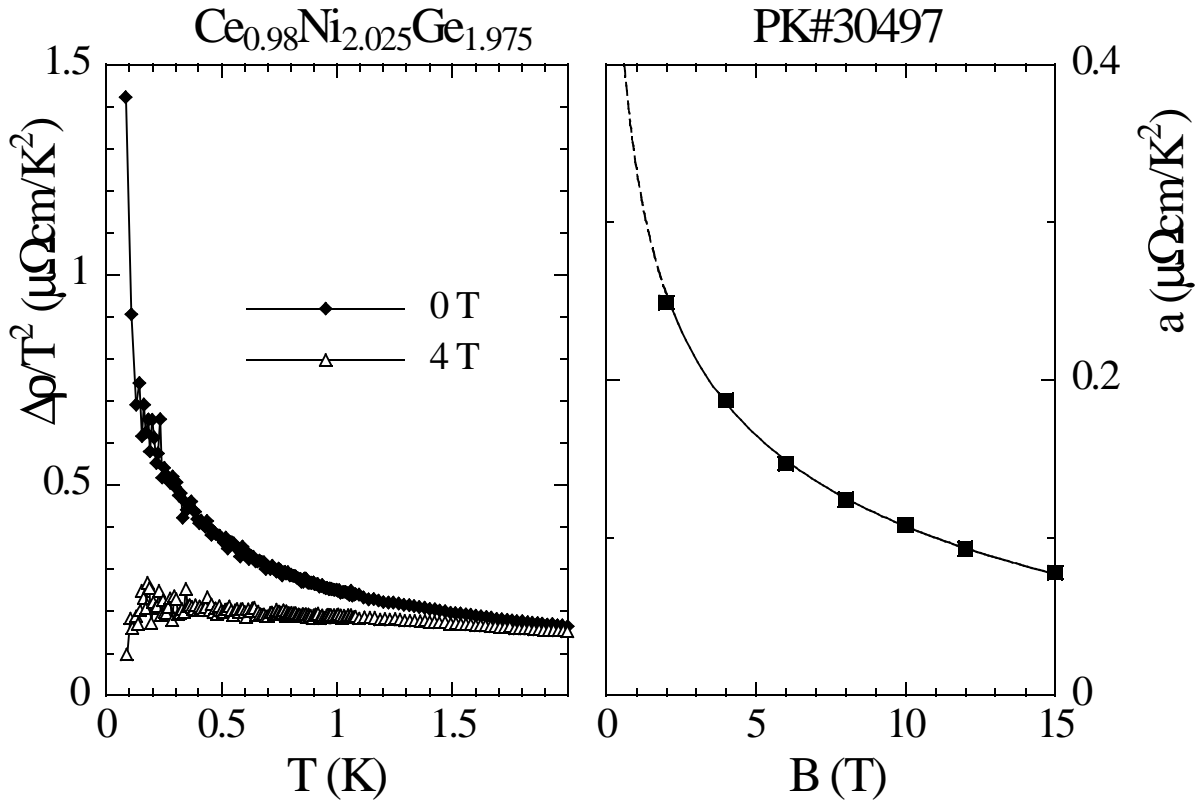
**Abbildung 4.26:** Elektrischer Widerstand  $\rho$  von  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  in 0 GPa und 1.7 GPa sowie  $\text{CePd}_2\text{Si}_2$  in 2.8 GPa als  $\rho - \rho_0$  vs  $T^{1.2}$  (aus [Grosche00]). **Inset:** Exponent  $\varepsilon$  vs Restwiderstandsverhältnis  $RRR$  für  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  und  $\text{CePd}_2\text{Si}_2$ .

Im Folgenden wird die Unterdrückung des NFF-Verhaltens in angelegten Magnetfeldern diskutiert. Bereits in  $B = 1$  T wird für die tiefsten Temperaturen wieder ein FF-Verhalten  $\Delta\rho = a \cdot T^2$  beobachtet, dessen obere Begrenzungstemperatur  $T'$  mit zunehmendem Magnetfeld ansteigt (Abbildung 4.27). Dies deutet auf den „magnetischen“ Ursprung des NFF-Verhaltens hin.



**Abbildung 4.27:** Elektrischer Widerstand  $\rho$  von  $\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2.015}\text{Ge}_{1.985}$  PK # 42068 G als  $\rho$  vs  $T^2$  für verschiedene angelegte Magnetfelder  $B \geq 1$  T. Durchgezogene Linien zeigen  $\rho(T,B) - \rho_0(B) = a(B) \cdot T^2$ -Anpassungen, Pfeile markieren die obere Begrenzungstemperatur dieses Verhaltens sowie das Einsetzen der „B“-Phase für  $B \geq 10$  T.

Das unterschiedliche Verhalten in  $B = 0$  und  $B > 0$  verdeutlicht Abbildung 4.28. Während der Quasiteilchenstreuquerschnitt, gemessen durch  $a(T) = (\rho - \rho_0) / T^2$ , für  $B = 0$  divergiert, nimmt er in  $B = 4$  T den nahezu konstanten Wert von  $0.2 \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$  an (Abbildung 4.28, links). Auch der aus temperaturabhängigen Messungen bei konstantem Feld mittels  $\Delta\rho = a \cdot T^2$ -Anpassungen gewonnene  $a$ -Koeffizient zeigt die Divergenz des Quasiteilchenstreuquerschnittes für  $B \rightarrow 0$  (Abbildung 4.28, rechts).



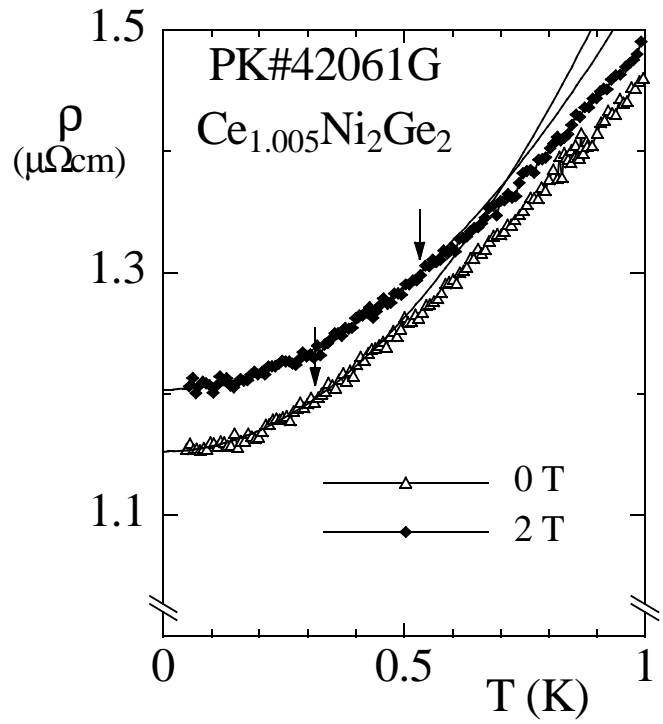
**Abbildung 4.28:** Divergenz des Quasiteilchenstreuquerschnittes am Beispiel von PK#30497. **links:**  $(\rho - \rho_0) / T^2$  für  $B = 0$  (◆) und  $B = 4$  T (△). **rechts:** Koeffizient  $a(B)$  aus  $\Delta\rho = a(B) \cdot T^2$ -Anpassungen (■).

Auffällig ist das Verhalten in PK # 42061 G mit der nahezu stöchiometrischen Einwaage  $\text{Ce}_{1.005}\text{Ni}_2\text{Ge}_2$ . Hier wird bereits in  $B = 0$  die Bildung von FF-Verhalten für  $T < 0.3$  K beobachtet. Im Magnetfeld steigt die obere Begrenzungstemperatur  $T'$  des Gültigkeitsbereiches von  $\rho = \rho_0 + a \cdot T^2$  an. Das Auftreten von FF-Verhalten in  $B = 0$  könnte auf eine geringfügig größere Entfernung der Probe zum Quantenkritischen Punkt zurückgeführt werden. Diese Erklärung erscheint durchaus plausibel, handelt es sich doch bei PK # 42061 G von allen untersuchten Proben um die Probe mit der höchsten Cer- und Germanium-Einwaage, die sich im ternären Phasendiagramm aller untersuchten Proben am rechten oberen Rand befindet. Interessant ist hierzu ein Vergleich mit Messungen von S. Koerner [Koerner00]. Diese zeigen für Proben, die mit stöchiometrischer Einwaage hergestellt wurden, ebenfalls für  $T < 0.3$  K das Auftreten von FF-Verhalten im elektrischen Widerstand. Im selben Temperaturbereich wurde das FF-Verhalten in diesen Proben auch in Messungen der spezifischen Wärme beobachtet.

Eine andere Erklärung für die Beobachtung des Exponenten  $\varepsilon = 2$  wäre das Auftreten von Aufheizeffekten. Dagegen spricht allerdings, dass die Kontaktierung dieser Probe nach dem in Kapitel 2 beschriebenen Punktschweißverfahren erfolgte, das sich durch sehr niedrige Kontaktwiderstände auszeichnet. Außerdem wurden selbst an  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$ -Proben, die mit Silberleitkleber kontaktiert wurden, nie Anzeichen für Aufheizeffekte beobachtet.

**Abbildung 4.29:**

$\rho$  vs  $T$  von  $Ce_{1.005}Ni_2Ge_2$  PK#42061G in 0 ( $\triangle$ ) und 2 T ( $\blacklozenge$ ). Durchgezogene Linien zeigen  $\rho(T,B) - \rho_0(B) = a(B) \cdot T^2$ -Verhalten, Pfeile markieren dessen obere Begrenzungstemperatur.

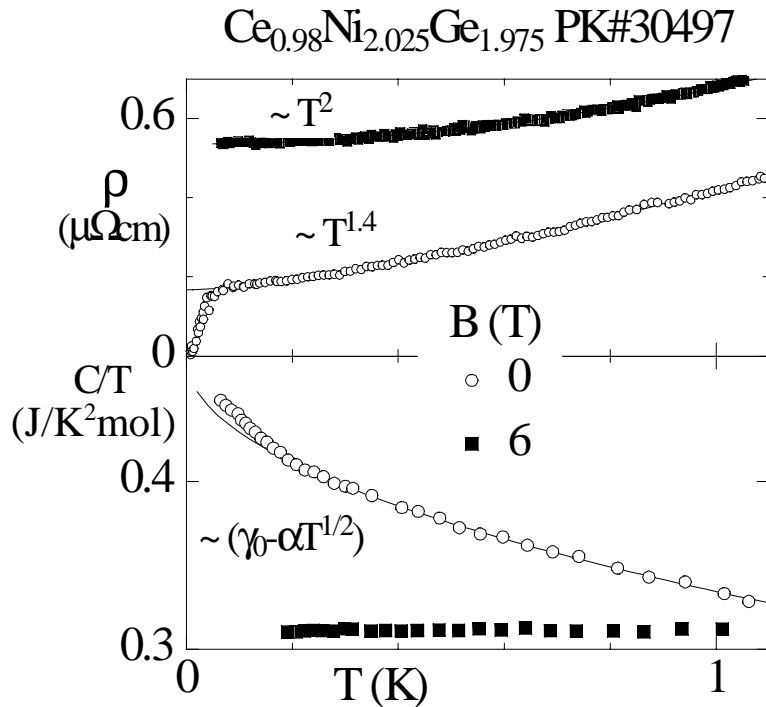


### Vergleich mit thermodynamischen Messgrößen

Bislang wurden nur an einigen der im Rahmen dieser Arbeit im elektrischen Widerstand untersuchten Proben Messungen der spezifischen Wärme durchgeführt. Eine systematische Untersuchung hierzu ist geplant. Messungen der spezifischen Wärme an PK # 30497 wurden von C. Langhammer durchgeführt. Abbildung 4.30 zeigt den Verlauf der spezifischen Wärme dieser Probe für  $B = 0$  und  $B = 6$  T [Langhammer00] im Vergleich mit den Messungen des elektrischen Widerstands für  $T \leq 1.1$  K. In  $B = 0$  zeigen sowohl der elektrische Widerstand mit  $\Delta\rho \sim T^{1.44}$  als auch die spezifische Wärme mit  $C/T \sim \gamma_0 - \alpha \cdot T^{1/2}$  quantenkritisches Verhalten. In  $B = 6$  T sind die kritischen Fluktuationen vollständig unterdrückt und in beiden Messgrößen tritt wieder FF-Verhalten mit  $\Delta\rho \sim T^2$  und  $C/T = \text{const.}$  auf.

Abbildung 4.30:

Elektrischer Widerstand  $\rho$  und spezifische Wärme  $C$  von  $\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2.025}\text{Ge}_{1.975}$  PK # 30497, gemessen in  $B = 0$  ( $\circ$ ) und 6 T ( $\blacksquare$ ) als  $\rho$  vs  $T$  (oben) bzw.  $C/T$  vs  $T$  (unten). Durchgezogene Linien zeigen Anpassungen gemäß  $\rho \sim T^{1.4}$  bzw.  $C/T \sim (\gamma_0 - \alpha \cdot T^{1/2})$ .

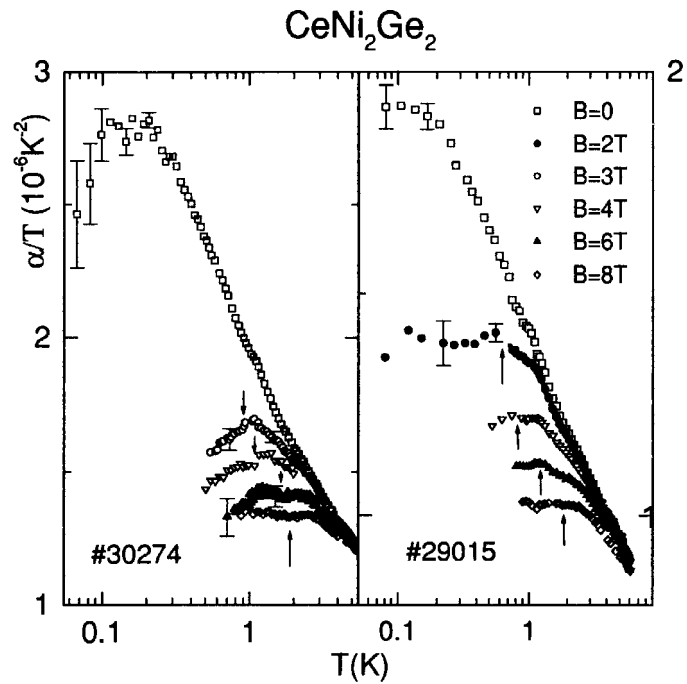


Auch ältere Untersuchungen der spezifischen Wärme an  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  für  $T > 0.4$  K scheinen die Vorhersagen der Spinfluktuationstheorie zu bestätigen [Hellmann97]. Das dort gefundene erneute Auftreten von FF-Verhalten im Magnetfeld mit  $C/T = \text{const.}$ , bei dem die obere Begrenzungstemperatur mit steigendem Feld zunimmt, steht im Einklang mit den Beobachtungen in  $\rho(T, B)$ .

Im Gegensatz zum elektrischen Widerstand, der für alle untersuchten Proben ein NFF-Verhalten bis zu tiefsten Temperaturen zeigt, wird in Messungen der thermischen Ausdehnung an zwei verschiedenen Polykristallen eine Sättigung oder sogar ein Maximum in  $\alpha/T$  für  $T \leq 0.2$  K beobachtet, das den Übergang zu FF-artigem Verhalten anzeigt (siehe Abbildung 4.31, [Kromer01])

**Abbildung 4.31:**

Thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha(T)$  vs  $T$  an CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> PK # 30274 und PK # 29015 in  $0 \leq B \leq 8$  T [Kromer01]. Pfeile markieren den im elektrischen Widerstand beobachteten Übergang zu FF-Verhalten.



Auch in neueren Messungen der spezifischen Wärme wird für tiefe Temperaturen ein Übergang zu FF-Verhalten beobachtet. In [Koerner00] wird für eine polykristalline Probe der stöchiometrischen Einwaage CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> gezeigt, dass  $C/T$  für  $T < 0.3$  K einen konstanten Wert annimmt (ohne Abbildung). Für  $0.4 \text{ K} \leq T \leq 10 \text{ K}$  wird dagegen im Einklang mit den Untersuchungen in [Hellmann97] ein NFF-Verhalten gemäß  $C/T \sim \ln T$  angegeben.

## Fazit

Ähnlich wie beim SF-Supraleiter CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> ergeben sich auch für CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> erhebliche Widersprüche zwischen Messungen des elektrischen Widerstands und thermodynamischer Größen. Während die aus  $\rho(T)$  erhaltenen Ergebnisse CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> in unmittelbarer Nähe eines afm QKP lokalisieren, zeigen die thermodynamischen Messungen an, dass sich CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> im paramagnetischen Bereich auf der unmagnetischen Seite des QKP befindet. Die Unterschiede zwischen Thermodynamik und elektrischem Widerstand könnten, wie für CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> diskutiert [Gegenwart98a], ein Aufbrechen der aus eher lokalen und itineranten 4f-Anteilen zusammengesetzten Quasiteilchen am QKP anzeigen.

## 4.4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde im elektrischen Widerstand eine Serie von insgesamt 37 leicht von der exakten 1:2:2-Stöchiometrie abweichender  $\text{Ce}_{1+x}\text{Ni}_{2+y}\text{Ge}_{2+z}$ -Polykristalle sowie einem Einkristall untersucht. Zur Interpretation der Ergebnisse wurden dabei auch Resultate aus thermodynamischen Messungen mit einbezogen. Außerdem wurde an einer Probe eine Messung der Wechselfeldsuszeptibilität durchgeführt. Es wurde eine eindeutige Korrelation zwischen der Zusammensetzung der Proben und den gemessenen physikalischen Eigenschaften festgestellt:

Für Magnetfelder  $B \geq 6$  T konnte in einigen Proben das Auftreten einer Hochfeldanomalie festgestellt werden, die als „B“-Phase bezeichnet wird. Diese äußert sich im elektrischen Widerstand durch einen zusätzlichen Streubeitrag bei tiefen Temperaturen. Aufgrund des am Einkristall beobachteten anisotropen Verhaltens der „B“-Phase ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um eine intrinsische Eigenschaft von  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  handelt. Beobachtet wird diese Anomalie nur in sehr sauberen Proben ( $RRR \geq 200$ ) nahe der exakten 1:2:2-Zusammensetzung. Trotz der Bezeichnung „B“-Phase ist jedoch die genaue Natur der Anomalie, die in Messungen der spezifischen Wärme keine Signatur zeigt, noch unklar. Mögliche Ursachen könnten Fermi-Flächen-Effekte wie ein Fermi-Flächen-Durchbruch oder die Bildung einer Spin-Dichte-Welle sein. Zur Klärung der Natur der „B“-Phase könnten Messungen des De-Haas-van-Alphen-Effektes beitragen, so dass die Durchführung solcher Untersuchungen für die Zukunft empfehlenswert erscheint.

Zwei weitere Anomalien konnten an einer ganzen Reihe von Proben im Nullfeld bzw. für Felder  $B \leq 2$  T festgestellt werden, deren intrinsischer Charakter jedoch noch nicht bewiesen werden kann. Ein Problem ist hierbei vor allem das Vorliegen mehrerer, meist binärer Ni-Ge-Fremdphasen in allen Proben, deren genaue physikalische Eigenschaften nicht bekannt sind. Daher erscheint es für zukünftige Untersuchungen wichtig, dass diese Fremdphasen intensiver analysiert werden.

Für Proben mit einem leichten Nickel-Überschuss wird der Ansatz eines supraleitenden Phasenübergangs beobachtet. Dabei zeigen jedoch nur zwei der Proben, beide hergestellt aus der Einwaage  $\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{2.025}\text{Ge}_{1.975}$ , einen nahezu vollständigen Phasenübergang. Dieser zeichnet sich durch eine sehr geringe kritische Stromdichte von  $j_c \approx 0.05$  A/cm<sup>2</sup> und ein sehr niedriges oberes kritisches Feld von  $B_{c2} \approx 0.03$  T, für das keine Anisotropie beobachtet wurde, aus. Die sehr große Anfangssteigung des oberen kritischen Feldes von  $B'_{c2} \approx -0.8$  T/K ist zumindest ein Indiz für das Auftreten von SF-Supraleitung. Die Bildung von Supraleitung in einer der Fremdphasen, die auch zur Beobachtung eines vollständigen supraleitenden Phasenübergangs führen kann, kann allerdings nicht ausgeschlossen werden.

Bei Proben mit einem leichten Nickel-Mangel wird das Auftreten einer als „A“-Phase bezeichneten Anomalie beobachtet, wobei auch hier, wie bei der „B“-Phase, die eigentliche Na-



tur der Anomalie noch unklar ist. Die „A“-Phase äußert sich im elektrischen Widerstand durch ein Abknicken von  $\rho(T)$  für  $T < 0.43$  K. Die Abnahme des Widerstands beträgt bis zu 0.1 K etwa 4 %. Die Signatur der „A“-Phase in der Ableitung  $d\rho/dT$  des elektrischen Widerstands ähnelt dem für antiferromagnetische Phasenübergänge erwarteten Verhalten (vgl. z.B. mit der Anomalie in  $d\rho/dT$  bei  $T_N$  in YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, Kapitel 7). Auch die beobachtete Magnetfeldabhängigkeit mit dem in Abbildung 4.12 dargestellten  $B$ - $T$ -Phasendiagramm wäre mit afm Ordnung kompatibel; so wird ein nahezu vertikales Einlaufen der Phasengrenzlinie für  $B \rightarrow 0$  beobachtet. Allerdings spricht die Tatsache, dass in Messungen der spezifischen Wärme bei  $T_A$  keine Signatur aufgelöst werden konnte, gegen einen Phasenübergang in der Hauptphase. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass der (allerdings stark verbreiterte) supraleitende Phasenübergang einer Fremdphase für die Anomalie in  $\rho(T)$  verantwortlich ist. Deshalb sind weiterführende Untersuchungen dringend erforderlich. Zur Zeit ist noch keine Aussage darüber möglich, ob das quantenkritische Verhalten in CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> durch einen bei  $T_A \rightarrow 0$  festgelegten QKP verursacht wird.

Alle im elektrischen Widerstand untersuchten CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Proben zeigen das Auftreten von NFF-Verhalten für  $B = 0$ . Diese Untersuchungen lassen vermuten, dass CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> auf der paramagnetischen Seite des QKP liegt. So wird selbst bis zu tiefsten Temperaturen kein Übergang zu  $\Delta\rho \sim T^2$  beobachtet, wie man es für einen Übergang zu FF-Verhalten erwartet. Im Gegensatz hierzu zeigen Untersuchungen in Messungen der spezifischen Wärme  $C(T)$  [Cichorek01] sowie der thermischen Ausdehnung  $\alpha(T)$  [Kromer01] einen Übergang von deutlichem NFF-Verhalten oberhalb etwa 0.3 K zu einer Sättigung in  $C/T(T)$  bzw.  $\alpha(T)/T$  bei tieferen Temperaturen. Ähnliches Verhalten wird auch von S. Koerner [Koerner00] in  $C/T(T)$  beschrieben. Die thermodynamischen Untersuchungen lokalisieren daher CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> auf der paramagnetischen Seite in einem gewissen Abstand zum QKP. Wie bei CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> beobachtet [Gegenwart98a], tritt auch für CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> ein unterschiedliches Verhalten zwischen spezifischer Wärme und elektrischem Widerstand auf. Nach [Zwicknag192] geht eine realistische Beschreibung von SFS von schweren und leichten Quasiteilchen auf verschiedenen Bereichen der Fermifläche aus: Während die spezifische Wärme direkt durch die Temperaturabhängigkeit der schweren Massen bestimmt wird, ist es die Streuung der leichten an den schweren Quasiteilchen, die den Temperaturverlauf des elektrischen Widerstands bestimmt. Im Fall von CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> wurde das unterschiedliche Verhalten von spezifischer Wärme und elektrischem Widerstand als Hinweis auf ein Zusammenbrechen des Quasiteilchen-Konzepts am QKP angesehen [Gegenwart98a].

Im Fall von CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> ist es allerdings noch zu früh, um eindeutige Aussagen zu machen. Die systematischen Untersuchungen der Tieftemperatur-spezifischen Wärme sind noch nicht abgeschlossen und bisher wurde eine weitaus stärkere Probenabhängigkeit als im Fall des elektrischen Widerstands beobachtet [Cichorek01].